

Synthese von Alkyl-oxalat und -oxamat basierten Ionischen Flüssigkeiten als Extraktoren für die Separation von Seltenerdmetallen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Dipl.-Chem. Axel Braam

Marburg an der Lahn, 2015

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2011 bis April 2015 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer: 1180) als Dissertation am 08.05.2015 angenommen.

Erstgutachter:	Herr Prof. Dr. Jörg Sundermeyer
Zweitgutachter:	Herr Prof. Dr. Florian Kraus

Tag der mündlichen Prüfung: 09.06.2015.

„Mut steht am Anfang des Handelns,
Glück am Ende.“

Demokrit (ca. 460 bis 370 v. Chr.)
aus seiner Lehre der Euthymia.

Danksagung

An erster Stelle danke ich Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer für die Möglichkeit, die vorliegende Arbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen zu dürfen und für sein Vertrauen, die interessante und anspruchsvolle Aufgabenstellung im Rahmen der Kooperation mit der BASF SE bearbeiten zu dürfen. Für die nötige Freiheit bei der Entwicklung der Aufgabenstellung aber auch für den Rat in schwierigen Fragen bin ich sehr dankbar.

Herrn Prof. Dr. Florian Kraus möchte ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens herzlich danken. Darüber hinaus danke ich Prof. Dr. Seubert und Prof. Dr. von Zezschwitz für ihr Engagement als Mitglieder der Prüfungskommission.

Dem gesamten Arbeitskreis Sundermeyer möchte ich für die vielen Anregungen, Hilfestellungen und die schönen Momente abseits des Labors, besonders beim Fußball danken. Speziell danke ich Timo Gneuß für die gute Arbeitsatmosphäre in unserer Exklave über die Jahre, Christian Prinzisky für die Lösung der Kristallstrukturen und Fabian Schröder sowie Alexander Venker für die Korrektur des Manuskripts dieser Arbeit und für die damit verbundene Mühe. Ein besonderer Dank gilt Irene Barth, vor allem wegen ihrer Hilfsbereitschaft und ihrem großen Engagement, die ein oder andere dringend benötigte Sache zu organisieren.

Ein herzlicher Dank gilt auch Christian Winter für die zahlreichen ICP-MS-Messungen meiner Proben. Darüber hinaus möchte ich allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Seubert für die stets hilfreiche Unterstützung bei analytischen Fragestellungen danken.

Bei allen Mitarbeitern der Werkstätten und der zentralen Analytik- und Serviceabteilungen bedanke ich mich für ihre Hilfsbereitschaft bei schwierigen Fragen und ihr stets professionelles Arbeiten. Besonders danke ich den beiden Glasbläsern Herr Markus Klein und Herr Jörg Peilstöcker für die Reparaturen an Glasgeräten und für die Hilfe bei der Entwicklung der Trockenapparatur für die Ionischen Flüssigkeiten.

Allen Studenten, die ich während meiner Forschungsarbeit betreut habe, danke ich für ihren Beitrag zu dieser Arbeit und wünsche ihnen viel Erfolg für ihren weiteren wissenschaftlichen Werdegang.

Bedanken möchte ich mich an dieser Stelle auch bei Frau Dr. Elisabeth Seikel, Frau Dr. Karolin Geyer, Herrn Dr. Fabian Seeler und Herrn Dr. Mike Badine für die sehr

gute Zusammenarbeit und die anregenden Diskussionen bei den Treffen im Rahmen der Kooperation mit der BASF SE.

Abseits der fachlichen Unterstützung gilt mein besonderer Dank meiner Familie und meinen Freunden für die Aufmunterung in schwierigen Zeiten wie auch für die zahlreichen schönen Momente im Leben.

Abkürzungsverzeichnis

[A336] ⁺	Aliquat 336, Tricaprylmethylammonium-Kation
A _{REE} ⁻	Anion des Seltenerdmetalls
[BETI] ⁻	Bis(pentafluoroethylsulfonyl)-imid-Anion
C ₁ im	1-Methylimidazol
C ₄ im	1-Butylimidazol
C ₄ mpyr	<i>N</i> -Butyl- <i>N</i> -methylpyrrolidinium-Kation
C ₄ pyr	<i>N</i> -Butylpyrrolidin
C ₈ im	1-(2-Ethylhexyl)imidazol
C ₁₀ im	1-Decylimidazol
C ₁₂ im	1-Dodecylimidazol
C ₁ mim	1,3-Dimethylimidazolium-Kation
C ₄ mim	1-Butyl-3-methylimidazolium-Kation
C ₈ Him	1-(2-Ethylhexyl)-imidazolium-Kation
C ₈ mim	1-(2-Ethylhexyl)-3-methylimidazolium-Kation
C ₁₀ mim	1-Decyl-3-methylimidazolium-Kation
C ₁₂ mim	1-Dodecyl-3-methylimidazolium-Kation
C _x im	1-Alkylimidazol
C _x mim	1-Alkyl-3-methylimidazolium-Kation
CMPO	Octyl(phenyl)- <i>N,N</i> -diisobutylcarbamoylmethyl-phosphinoxid
D2EHPA	Di(2-ethylhexyl)-phosphorsäure
DCM	Dichlormethan
DEHEHP	Di(2-ethylhexyl)2-ethylhexyl-phosphonsäure
[DGA] ⁻	<i>N,N</i> -Dioctyldiglycolamin-Anion
DMAP	<i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
DNPPA	Dinonylphenyl-phosphorsäure
DSC	Differentialkalorimetrie (engl.: <i>differential scanning calorimetry</i>)
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
eq	Äquivalent (engl.: <i>equivalent</i>)
ESI-MS	Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie
GUA ₄₄₄₄₈	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrabutyl- <i>N''</i> -(2-ethylhexyl)guanidin
GUA _{xxxxx}	Pentaalkylguanidin
HDEHP	Di(2-ethylhexyl)-phosphinsäure
HREE	schwere Seltenerdmetalle (Gd-Lu, engl.: <i>heavy rare earth elements</i>)
HR-MS	hochaufgelöste Massenspektrometrie (engl.: <i>high-resolution mass spectrometry</i>)
Htta	Thenoyltrifluoroaceton

ICP-MS	Induktiv gekoppelte Plasma Massenspektrometrie (engl.: <i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i>)
IL	Ionische Flüssigkeit (engl.: <i>Ionic Liquid</i>)
[IL] _i	Konzentration der Ionischen Flüssigkeit in der organischen Phase vor einer Extraktion
IR	Infrarotspektroskopie
LREE	leichte Seltenerdmetalle (La-Eu, engl.: <i>light rare earth elements</i>)
[MA] [−]	<i>N,N,N',N'</i> -Tetra(2-ethylhexyl)-malonamid-Anion
min	Minute
M ⁿ⁺	<i>Major metals</i> , Hauptbestandteil des Elektroschrotts, Al, Fe, Co, Ni, Cu und Zn
MeCN	Acetonitril
mGUA ₄₄₄₄₈	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrabutyl- <i>N''</i> -(2-ethylhexyl)- <i>N''</i> -methylguanidinium-Kation
MeOH	Methanol
mP ₄₄₄	Tributylmethylphosphonium-Kation
NE	neutraler Extraktor: 2-Ethylhexyl-(2-ethylhexylamino)-oxoacetat
NMR	Kernresonanzspektroskopie (engl.: <i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i>)
[NTf ₂] [−]	Bis(trifluoromethylsulfonyl)-imid-Anion
n(REE _i)	Stoffmengen eines REE in der wässrigen Phase vor der Extraktion
n(REE _{aq})	Stoffmengen eines REE in der wässrigen Phase nach der Extraktion
n(REE _{org})	Stoffmengen eines REE in der organischen Phase nach der Extraktion
Nu	nukleophiler Kationenvorläufer
N _{xxx}	Trialkylamin (jedes x entspricht der Länge der jeweiligen Kohlenwasserstoffkette)
PC 88A	Di(2-ethylhexyl)-phosphonat
[P204] [−]	Di(2-ethylhexyl)-phosphat-Anion
P350	Di(1-methylhexyl)methyl-phosphonat
P ₄₄₄	Tributylphosphin
[P507] [−]	Di(2-ethylhexyl)-phosphonat-Anion
pH _i	initialer pH-Wert der wässrigen Phase einer Extraktion
REE	Seltenerdmetall (oder Plural, engl.: <i>rare earth element</i>)
[REE] _i	initiale Konzentration eines oder mehrerer Seltenerdmetallen in der wässrigen Phase einer Extraktion
RT	Raumtemperatur
RTIL	bei Raumtemperatur flüssige ionische Flüssigkeit (engl.: <i>room temperature Ionic Liquid</i>)
TBP	Tributylphosphat
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TODGA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetraoctyldiglycolamin
Tol.	Toluol
TPMDPO	Tetraphenylmethylen-diphosphat
TSIL	aufgabenspezifische Ionische Flüssigkeit (engl.: <i>task specific Ionic Liquid</i>)

X^-	negativ geladenes Nukleophil
$\Sigma n(\text{REE}_i)$	Summe der Stoffmengen aller REE in der wässrigen Phase vor der Extraktion
$\Sigma n(\text{REE}_{\text{aq}})$	Summe der Stoffmengen aller REE in der wässrigen Phase nach der Extraktion
$\Sigma n(\text{REE}_{\text{org}})$	Summe der Stoffmengen aller REE in der organischen Phase nach der Extraktion
$\Sigma \alpha_{\text{REE}}/\alpha_{\text{La}}$	Summe der Separationsfaktoren benachbarten Seltenerdmetalle
$\Sigma_{\text{REE/La}}$	Summe der Separationsfaktoren von REE gegen La
Σ_{total}	Summe aller Separationsfaktoren

Inhaltsverzeichnis

1 Ionische Flüssigkeiten	1
1.1 Synthesen Ionischer Flüssigkeiten	4
1.1.1 Quaternisierung mit gängigen Alkylierungsmitteln	4
1.1.2 Halogenidfreie Synthese von Ionischen Flüssigkeiten	5
1.1.3 Dimethyloxalat als Alkylierungsmittel.....	7
1.2 Löslichkeitseigenschaften Ionischer Flüssigkeiten.....	12
1.3 Ionische Flüssigkeiten in Separations- und Analysemethoden	14
2 Separation von Seltenerdmetallen.....	17
2.1 Eigenschaften von Seltenerdmetallen	19
2.2 Techniken zur Separation von Seltenerdmetallen.....	23
2.2.1 2-Phasen-Extraktion	24
2.2.2 Austauschmechanismus der 2-Phasen-Extraktion.....	25
2.2.3 Anforderungen an Extraktoren und organische Lösungsmittel.....	27
2.2.4 Definition der Begriffe und Beschreibung der Analysemethode.....	28
2.2.5 Extraktoren für die Separation von Seltenerdmetallen.....	33
2.3 Ionische Flüssigkeiten in der 2-Phasen-Extraktion zur Separation von Seltenerdmetallen.....	40
2.3.1 Ionische Flüssigkeiten als organische Phase	40
2.3.2 Ionische Flüssigkeiten als Extraktoren	45
3 Motivation und Zielsetzung	53
4 Diskussion der Ergebnisse	57
4.1 Synthese der Ionischen Flüssigkeiten	57
4.1.1 Darstellung der Anionenpräkursoren	58
4.1.2 Darstellung der Ionischen Flüssigkeiten.....	61
4.1.3 Synthese von Ionischen Flüssigkeiten mit mehreren Oxalat-Funktionalitäten im Anion	71
4.2 Eigenschaften der synthetisierten Ionischen Flüssigkeiten.....	72
4.2.1 Vergleich der spektroskopischen Daten	72
4.2.2 Löslichkeitseigenschaften	76

4.2.3	Thermische Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeiten	78
4.2.4	Hydrolyse von Alkyl-oxalat und Dialkyl-oxamat basierten Ionischen Flüssigkeiten	82
4.3	Gezielte Hydrolyse Methyl-oxalat basierter Ionischer Flüssigkeiten zur Separation von Seltenerdmetallen	84
4.4	Extraktion von Seltenerdmetallen in Dichlormethan	85
4.5	Extraktion eines Seltenerdmetalls in Toluol	91
4.6	Konkurrenzexperiment	95
4.7	Separation von Seltenerdmetallen in Toluol	98
4.7.1	Einfluss des Anions der Ionischen Flüssigkeit auf die Extraktion	101
4.7.2	Einfluss des Kations der Ionischen Flüssigkeit auf die Extraktion	105
4.7.3	Einfluss der Extraktionsdauer auf die Selektivität	108
4.7.4	Einfluss des molaren Verhältnisses von Ionischer Flüssigkeit zum Seltenerdmetall auf die Extraktion	109
4.7.5	Einfluss der Konzentration beider Phasen auf die Selektivität	112
4.7.6	Einfluss der Temperatur auf die Selektivität	115
4.7.7	Einfluss des initialen pH-Wertes der Seltenerdmetall-Lösung auf die Extraktion	118
4.7.8	Einfluss des Seltenerdmetall-Gegenions auf die Extraktion	120
4.7.9	Synergieeffekt durch Optimierung der Extraktionsparameter	123
4.7.10	Vergleich der selektivsten Extraktion dieser Arbeit mit Extraktionen aus der Literatur	128
4.7.11	Vergleich unterschiedlicher <i>D</i> -Wert Berechnung und Fehlerbetrachtung	132
4.8	Rückextraktion	136
4.8.1	Fällung der Seltenerdmetalle als Carbonate und Oxalate	137
4.8.2	<i>Stripping</i> durch unterschiedliche Reagenzien	139
4.8.3	<i>Scrubbing</i> durch Salzsäure-Lösungen	147
4.9	Extraktion von Seltenerdmetallen in Gegenwart anderer Metalle	149
4.10	Extraktionsmechanismus	153
5	Zusammenfassung	161
5.1	Synthese der Ionischen Flüssigkeiten	161
5.2	Extraktion der Seltenerdmetalle durch Oxamat basierte Ionische Flüssigkeiten	166

5.3	Fazit und Ausblick	171
6	General Summary	173
6.1	Synthesis of the Ionic Liquids.....	173
6.2	Extraction of rare earth elements by oxamate based Ionic Liquids	177
6.3	Conclusion and Outlook.....	183
7	Experimenteller Teil.....	185
7.1	Allgemeine Arbeitstechniken.....	185
7.2	Analytische Methoden.....	186
7.3	Durchgeführte Synthesen	188
7.3.1	Synthese von Methoxalylchlorid.....	188
7.3.2	Synthesen von Alkylmethyl-oxalaten.....	188
7.3.3	Synthesen der <i>N</i> -Alkyl- <i>O</i> -methyl- und <i>N</i> -Aryl- <i>O</i> -methyl-oxamate	193
7.3.4	Synthesen der <i>N</i> -Dialkyl- <i>O</i> -methyl-oxamate	196
7.3.5	Darstellung von 2-Ethylhexyl-(2-ethylhexylamino)-oxoacetat	201
7.3.6	Methylierung mit Alkylmethyl-oxalaten	202
7.3.7	Methylierungen mit Alkylmethyl-oxamaten.....	218
7.3.8	Methylierungen mit <i>N</i> -Dialkyl- <i>O</i> -methyl-oxamaten.....	223
7.4	Hydrolysebeständigkeit der Alkyl-oxalat und Dialkyl-oxamat basierten Ionischen Flüssigkeiten	248
7.5	Separation von Seltenerdmetallen durch Hydrolyse von Methyl-oxalat	250
7.6	Löslichkeitsversuche von Seltenerd-metallen in Ionischen Flüssigkeiten.....	251
7.7	Allgemeine Arbeitsvorschriften für alle Extraktionsexperimente mit Seltenerdmetallen.....	252
7.8	Extraktionen von Seltenerdmetallen im 2-Phasen-System mit Dichlormethan als organische Phase	255
7.8.1	Bei den Extraktionen mit Dichlormethan verwendete Lösungen.....	255
7.8.2	Extraktion eines REE durch Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierten Ionische Flüssigkeiten	256
7.8.3	2-Phasen-Separation eines Gemisches von mehreren Seltenerdmetallen durch Tributylmethyl-phosphonium-(2-ethylhexyl)-oxalat	259
7.9	Extraktion von Seltenerdmetallen im 2-Phasen-System mit Toluol als organische Phase	260
7.9.1	Bei den Extraktionen mit Toluol verwendete Lösungen.....	260

7.9.2	Extraktion eines Seltenerdmetalls durch Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierte Ionische Flüssigkeiten	265
7.9.3	Konkurrenzexperiment in Toluol	270
7.9.5	Separation von Seltenerdmetallen durch selektive Extraktion im 2-Phasen-System.....	272
7.9.6	Synergieeffekt durch Optimierung der Extraktionsparameter.....	294
7.10	Rückextraktion der Seltenerdmetalle aus der beladenen organischen Phase.....	297
7.10.1	Fällung von Seltenerdmetallen als Oxalate und Carbonate	297
7.10.2	<i>Stripping</i> durch unterschiedliche Reagenzien	299
7.10.3	<i>Scrubbing</i> durch Salzsäure-Lösungen	303
7.11	Extraktion von Seltenerdmetallen in Gegenwart anderer Metalle	305
8	Anhang	307
8.1	Separationsfaktortabellen	307
8.2	Separationsdiagramme.....	330
8.3	Kristallographischer Anhang.....	346
8.4	Abbildungsverzeichnis	348
8.5	Tabellenverzeichnis	356
8.6	Literaturverzeichnis	358

1 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (engl.: *Ionic Liquids*, ILs) stellen eine Verbindungsklasse mit erstaunlichen Eigenschaften dar. Besonders das Lösungsvermögen von ILs ist für das gestiegene Interesse an ILs als alternative Reaktionsmedien zu organischen Lösungsmitteln verantwortlich. Laut Definition bestehen diese Verbindungen ausschließlich aus Ionen und weisen einen Schmelzpunkt unter 100 °C auf.^[1,2] Die für salzartige Verbindungen, relativ niedrigen Schmelzpunkte werden durch Kombinationen aus organischen Kationen und wenig basischen organischen oder anorganischen Anionen erreicht. ILs mit niedrigen Schmelzpunkten um Raumtemperatur oder darunter (engl.: *room temperature Ionic Liquids*, RTILs) können bei Beachtung folgender Punkte erhalten werden:

- größtmögliche Ladungsdelokalisation in den Ionen
- Unterbindung starker Coulomb-Wechselwirkungen der Ionen durch sterische Abschirmung
- verminderte Neigung zur Kristallisation durch asymmetrische Ionen (Symmetriefrustration)
- Minimierung anderer gerichteter Anionen-Kationen-Wechselwirkungen, beispielweise durch perfluorierte Ionen.

Die zweite Besonderheit von ILs ist ihr großer Flüssigkeitsbereich, der am unteren Ende durch den Schmelzpunkt und am oberen Ende durch den Zersetzungspunkt der IL eingerahmt wird. In vielen Fällen entspricht der angegebene Schmelzpunkt eher dem Glaspunkt, da beim Abkühlen auf Grund der unterdrückten Kristallisation ein Glas erhalten wird.^[3] Typischerweise liegt der Flüssigkeitsbereich einer RTIL zwischen -40 °C und 200 °C.^[4] Guanidinium basierte ILs können bis 250 °C^[5] und Imidazolium basierte ILs bis über 300 °C^[6] thermisch stabil sein. Generell weisen Phosphonium basierte ILs eine höhere thermische und chemische Belastbarkeit auf als ILs mit stickstoffhaltigem Kation.^[7] Klassische Kationen und Anionen von ILs sind in Abbildung 1-1 zusammengestellt. Alle dargestellten Ionen weisen entweder die nötige Ladungsdelokalisation oder sterische Abschirmung der Ladung auf. Laut einer Schätzung sind bis zu 10¹⁸ Kation-Anion-Verknüpfungen möglich.^[8] Auf Grund der großen Variationsmöglichkeiten sowohl bei der Kombination der Ionen als auch bei den Ionen selbst werden ILs als *Designer Solvents*

1 Ionische Flüssigkeiten

bezeichnet, da die physikalischen und chemischen Eigenschaften sehr genau auf die Anforderungen der Anwendung abgestimmt werden können.

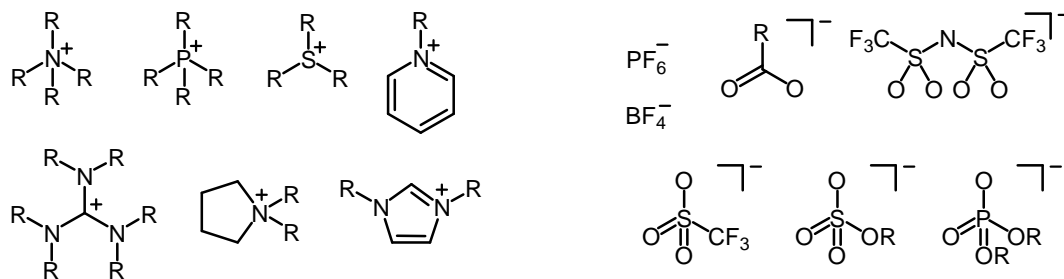


Abbildung 1-1: Typische Kationen und Anionen der gängigsten ILs.

In der Regel sind hochreine ILs farblose Flüssigkeiten mit hoher Viskosität und einem vernachlässigbar niedrigen Dampfdruck bei Raumtemperatur. Auf Grund des geringen Dampfdrucks gelten ILs als unbrennbar und umweltfreundlich, da eine unkontrollierte Freisetzung durch Verdampfung auszuschließen ist. Der Flammpunkt von 1,3-Dialkylimidazolium basierten ILs liegt in der Regel um mindestens 100 °C über den

Tabelle 1-1: Physikalische Eigenschaften einiger RTILs.^[9,10]

Dichte und dynamische Viskosität bei 25 °C oder 20 °C (mit * markiert).

IL	Dichte in g/mL	Viskosität in cP	Schmelzpunkt in °C	Zersetzungspunkt in °C
1-Ethyl-3-methylimidazolium-				
hexafluorophosphat	1.373	450	58-62	
tetrafluoroborat	1.248*	67*	6	
trifluoroacetat	1.285	35*	-14	
trifluormethansulfonat	1.390	45*	-9	
bis(trifluormethylsulfonyl)imid	1.470	37	-39	400
1-Butyl-3-methylimidazolium-				
hexafluorophosphat	1.373	450	10	349
tetrafluoroborat	1.208	219	-81	403
trifluoroacetat	1.209	73*		
trifluormethansulfonat	1.290	90*	16	
bis(trifluormethylsulfonyl)imid	1.429	52	-4	
octylsulfat	1.064	34		
1-Hexyl-3-methylimidazolium-				
hexafluorophosphat	1.304	585	-61	376
tetrafluoroborat	1.208	314	-82	
bis(trifluormethylsulfonyl)imid	1.377	71		
1-Octyl-3-methylimidazolium-				
hexafluorophosphat	1.238	682	-70	
tetrafluoroborat	1.110	439	-79	
bis(trifluormethylsulfonyl)imid	1.310	87	-86	> 300

Flammpunkten üblicher organischer Lösungsmittel.^[11] Trotz des geringen Dampfdrucks können einige ILs destillativ gereinigt werden. Die Arbeitsgruppe um ANGELL bewies 2003, dass bei protischen ILs ein Zusammenhang zwischen dem Siedepunkt der IL und dem Unterschied der pK_a -Werte der Edukte in Wasser besteht: je kleiner der Unterschied der pK_a -Werte der Edukte, desto niedriger der Dampfdruck.^[12] Dabei dissoziieren die ILs beim Verdampfen in der Hitze wieder in Säure und Base. Später gelang der Arbeitsgruppe um SEDDON die Destillation von Alkylmethylimidazolium basierten ILs in einer Kugelrohrapparatur bei 300 °C.^[13,14] Dabei sinkt mit zunehmender Länge der Alkylkette des IL-Kations bei ILs mit NTf_2^- -Anion die Destillationsrate deutlich.^[13] In diesem Fall verdampfen die ILs als Ionenpaare.

Die dynamische Viskosität der meisten RTILs bei Raumtemperatur liegt deutlich über 30 cP.^[15,16] Dabei hat die Wahl des Anions großen Einfluss auf die Viskosität: Kleine Anionen mit großer Ladungsdelokalisation und geringer Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken weisen die niedrigsten Viskositäten auf. Zum Vergleich: Wasser weist bei 20 °C eine Viskosität von 1.0 cP und Toluol von 0.6 cP auf.^[17] Die hohen Viskositäten von ILs sind bei 2-Phasen-Separationen der entscheidende Faktor, der den Stofftransport innerhalb der IL-Phase limitiert.

Üblicherweise liegen die Dichten von ILs über denen von Wasser oder organischen Lösungsmitteln. Generell nimmt die Dichte der IL mit größer werdenden Ionen zu.^[15] Die höchsten Dichten werden in der Regel bei fluorierten Ionen erreicht. Der große Dichteunterschied zu anderen Lösungsmitteln ermöglicht eine schnelle Phasentrennung und somit die Anwendung in der 2-Phasenseparation und Mehrphasen-Katalyse.

Historische Entwicklung Ionischer Flüssigkeiten

ILs stellen eine Verbindungsklasse dar, die erst in den letzten 20 Jahren in den Fokus der Wissenschaft gerückt ist, obwohl deren Existenz bereits 1914 von WALDEN entdeckt und veröffentlicht wurde.^[18] Die von WALDEN publizierte RTIL Ethylammoniumnitrat wurde erst 1929 von SUGDEN und WILKINS genauer charakterisiert.^[19]

Die erste technische Anwendung einer IL folgte erst 20 Jahre später. HURLEY und WIER verwendeten Chloroaluminat basierte ILs als Leitsalz in der elektrolytischen Abscheidung von Aluminium.^[20] Einzug in die akademische Welt erhielten ILs gegen Ende der 1970er Jahre als Lösungsmittel. Chloroaluminat basierte ILs wurden von OSTERYOUNG zur elektrochemischen Charakterisierung hergestellt.^[21] Aufmerksamkeit erregte WILKES *et al.* 1982 mit Chloroaluminat basierten ILs mit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumkationen.^[22] ILs dieses Typs weisen einen großen Flüssigkeitsbereich und ein weites elektrochemisches Fenster bis 3.0 V auf.^[23]

Das bis heute anhaltende große Interesse am Konzept *ionische Flüssigkeit* als attraktives Forschungsgebiet in der Chemie wurde Anfang der 1990er Jahre begründet.^[24] WILKES und ZAWOROTKO entwickelten 1992 eine Reihe niedrig schmelzender 1-Ethyl-3-methylimidazolium basierter ILs mit NO_3^- , NO_2^- , BF_4^- , MeCO_2^- und SO_4^{2-} Anionen.^[23]

1.1 Synthesen Ionischer Flüssigkeiten

Bei der Synthese von ILs ist besonders auf die Reinheit der Edukte und Reaktionsgefäße zu achten, da ILs nach der Synthese nur schwer aufzureinigen sind. In der Regel können lediglich flüchtige Edukte nachträglich im Hochvakuum restlos entfernt werden. Die IL selbst kann auf Grund ihres extrem geringen Dampfdrucks in der Regel nicht destillativ aufgereinigt werden. Auch die Reinigung einer IL per Ionenaustauschchromatographie ist meist nur mit großem Verlust an Produkt möglich.

1.1.1 Quaternisierung mit gängigen Alkylierungsmitteln

Die überwiegende Anzahl der ILs wird über eine der drei in Abbildung 1-2 gezeigten Syntheserouten dargestellt. Der erste Schritt ist die Quaternisierung eines geeigneten Nukleophils durch Alkylierung mit Alkylhalogeniden,^[22,25,26] -sulfaten,^[27,28] -sulfonaten^[29] und speziellen -triflatsen^[25,30]. Die gängigsten Nukleophile sind: Alkylimidazole, Pyridin und dessen Derivate, primäre, sekundäre und tertiäre Amine und Phosphine sowie Guanidine. Auf diese Weise werden je nach Nukleophil und eingesetztem Alkylierungsmittel bereits in einer atomökonomischen Reaktion ILs erhalten.

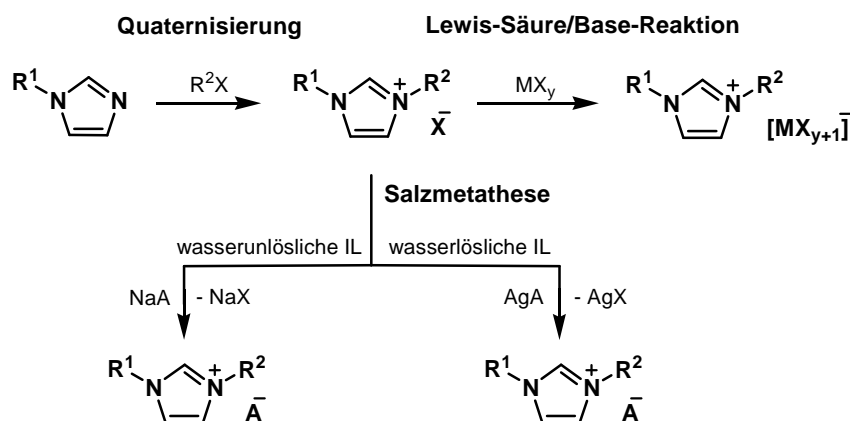


Abbildung 1-2: Syntheserouten für eine Vielzahl unterschiedlichster ILs.

Kann auf diese Weise nicht die gewünschte IL erhalten werden, besteht die Möglichkeit, das Anion nach der Quaternisierung entweder durch eine LEWIS-Säure-Base-Reaktion oder durch eine Salzmetathese zu variieren (vgl. Abbildung 1-2). Bei der Salzmetathese muss die Wahl des Kations des einzuführenden Anions wohl überlegt werden, da salzartige Nebenprodukte aus ILs nur schwer quantitativ entfernt werden können: Ist die erwünschte IL nicht in Wasser löslich, bietet sich eine Natrium- oder Ammoniumverbindung zur Salzmetathese an. Im Fall einer wasserlöslichen IL als Produkt wird die Ausfällung des Anions X^- als Silbersalz bevorzugt.

Bei der Salzmetathese verbleiben auf Grund der bemerkenswerten Löslicheitseigenschaften von ILs stets geringe Mengen des Nebenprodukts (NaX oder AgX) in der IL. Besonders für elektrochemische und katalytische Anwendungen sind Spuren der Verunreinigungen von Nachteil, da die Eigenschaften der IL stark beeinflusst werden. Versuche, den quantitativen Anionenaustausch mit Hilfe von polymeren Ionentauschern gewährleisten zu können, waren bislang nur in Einzelfällen erfolgreich.^[31]

1.1.2 Halogenidfreie Synthese von Ionischen Flüssigkeiten

Zur Vermeidung der Verunreinigung von ILs während ihrer Synthese durch gelöste, salzartige Nebenprodukte wurden Syntheserouten entwickelt, die entweder vollständig halogenidfrei sind oder bei denen Zwischenprodukte destillativ von salzartigen Nebenprodukten getrennt werden können. Der finale Syntheseschritt, in dem das gewünschte Anion eingeführt wird, ist in allen Fällen eine Säure-Base-Reaktion zwischen einem basischen Kationenvorläufer und einem aciden Anionensynthone. Basische Kationenvorläufer können, wie in Abbildung 1-3 gezeigt, in ionische und neutrale Vorläufer unterteilt werden. Beide Klassen haben ihre Vor- und Nachteile: Die ionischen Kationenvorläufer haben den Vorteil, dass eine große Variabilität bezogen auf das IL-Kation besteht. Nachteilig wirkt sich oft die unzureichende Reinheit der Methylcarbonat oder Hydroxid basierten Vorläufer-ILs aus. Die hohe Reinheit ist der große Vorteil der neutralen Kationenvorläufer, da diese Verbindungen vor der IL-Synthese destillativ aufgearbeitet werden können. Der größte Nachteil dieser Vorläufer ist der erhöhte präparative Aufwand in deren Synthese und Handhabung sowie die Beschränktheit auf Imidazolium- und Phosphonium-Kationen.

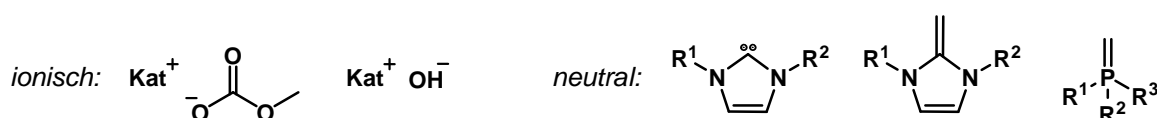


Abbildung 1-3: Basische Kationenvorläufer in der halogenidfreien Synthese von ILs.

Als acide Anionensynthone können die freien Säuren, oder wenn diese nicht zugänglich sind, die Ammoniumsalze der Anionen verwendet werden. Auch eine *in situ* Generierung des Anionensynthons aus Silanen und Methanol ist möglich.^[32,33]

Bereits 2001 veröffentlichten EARLE und SEDDON eine Methode zur Synthese halogenidfreier ILs mit 1,3-Dialkylimidazolium-Kationen.^[34] Bei der Reaktion von BRØNSTED-Säuren als Anionensynthone mit *N*-heterocyclischen Carbenen als Kationenvorläufer werden hochreine ILs erhalten, da bei der atomökonomischen Reaktion keine Nebenprodukte entstehen und beide Edukte vorab destillativ gereinigt werden können.

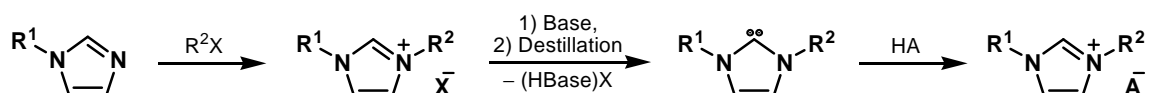


Abbildung 1-4: Halogenidfreie Synthese von 1,3-Dialkylimidazolium basierten ILs mit *N*-heterocyclischen Carbenen als hochreine Kationenpräkursoren.^[34]

Inspiziert durch EARLE und SEDDON erweiterten LINDER und SUNDERMEYER 2009 die in Abbildung 1-4 gezeigte Methode erfolgreich auf *N,N'*-Ketendiacetale und Phosphorylide.^[35] Ausgehend von 1-Alkyl-2-methylimidazolen bzw. von Trialkylphosphinen können auf diese Weise in zwei Syntheseschritten hochreine Kationenpräkursoren für die Darstellung von ILs bereitgestellt werden. Mit beiden Synthesestrategien aus Abbildung 1-4 und Abbildung 1-5 kann - unter Berücksichtigung des erhöhten präparativen Aufwandes - ein breites Spektrum hochreiner ILs dargestellt werden.

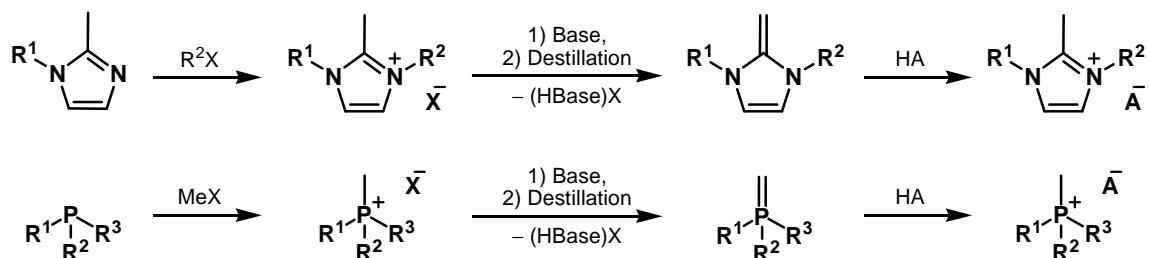


Abbildung 1-5: Verwendung von *N,N'*-Ketendiacetalen und Phosphoryliden zur halogenidfreien Synthese von ILs.^[35]

Bei der sogenannten „Methylcarbonatroute“ wird die alkylierende Wirkung von Dimethylcarbonat bei höheren Temperaturen über 100 °C^[36] auf eine Vielzahl an Nukleophilen ausgenutzt.^[37-40] Vorteilhaft sind die gasförmigen oder leicht flüchtigen

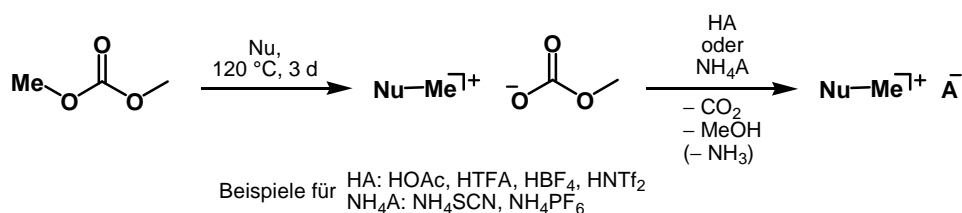


Abbildung 1-6: „Methylcarbonatrouten“ zur Synthese halogenidfreier ILs. HOAc: Essigsäure, HTFA: Trifluoressigsäure, HNTf₂: Bis(trifluormethansulfonyl)imid.

Nebenprodukte beim Anionenaustausch, die im Vakuum leicht zu entfernen sind und somit eine hohe Reinheit der IL gewährleisten. Im Vergleich zu den Syntheserouten, die in Abbildung 1-2 vorgestellt wurden, besteht kein erhöhter präparativer Aufwand.

Die Erweiterung der „Methylcarbonatrouten“ auf eine weitere, hydrophobe Kationen-Klasse, die Pentaalkylguanidine, gelang OELKERS und SUNDERMEYER im Jahre 2010.^[33] Ein Nachteil dieser Syntheseroute zu halogenidfreien ILs ist, dass lediglich eine Methylgruppe von Dialkylcarbonaten und keine größere Alkylgruppe auf Kationenvorläufer übertragen werden kann.^[41]

Schon zu Beginn des 20sten Jahrhunderts untersuchten WILLSTÄTTER und KAHN systematisch die Übertragung der Methylgruppe von Carbonsäuremethylestern auf Trimethylamin (N₁₁₁) und andere *N,N*-Dimethylaminoderivate (vgl. Abbildung 1-7).^[42] Je nach Reaktivität der getesteten Methylester ist eine Anpassung der Reaktionstemperatur erforderlich. Der Methylgruppenübertrag auf N₁₁₁ ist für Benzoesäuremethylester ab 80 °C und für Essigsäuremethylester ab 170 °C nachgewiesen. Etwas harschere Bedingungen sind nötig, um N₁₁₁ durch Phthalsäuredimethylester zu methylieren. Nach vier Stunden bei 205 °C wird Tetramethylammonium-phthalsäuremethylester in quantitativer Ausbeute erhalten.

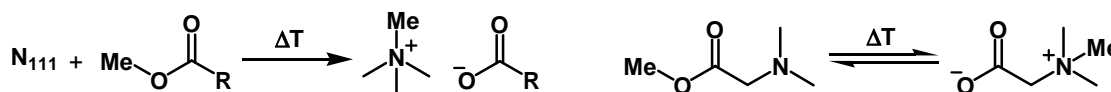


Abbildung 1-7 links: Quaternisierung von Trimethylamin durch Carbonsäuremethylester; rechts: Temperaturabhängiges Gleichgewicht der Quaternisierung von Dimethylaminosäuren.^[42]

Wie in Abbildung 1-7 rechts gezeigt, wird beim Erhitzen von *N,N*-dimethylierter α -, β - und γ -Aminosäuremethylestern die Quaternisierung des Stickstoffatoms erreicht. WILLSTÄTTER und KAHN beschreiben jedoch nicht, ob die Alkylierung intra- oder intermolekular erfolgt. Durch stärkeres Erhitzen können der Zwitterionen können die eingesetzten Methylester der *N,N*-dimethylierten α -, β - und γ -Aminosäuren zurück erhalten werden.

1.1.3 Dimethyloxalat als Alkylierungsmittel

Als reaktives und selektives Methylierungsmittel in der Reihe der Carbonsäuremethylester ist Dimethyloxalat (DMO) bislang kaum zur Synthese von ILs mit koordinierendem Anion genutzt worden. Die methylierende Wirkung von DMO wird vor allem in der Wirkstoffsynthese und organischen Chemie ausgenutzt. Besonders selektiv verläuft die Reaktion mit Indol und Purin (siehe Abbildung 1-8).^[43-45] DMO methyliert dabei ausschließlich die *NH*-Funktionalität beider Heterocyclen und keine weitere nukleophile Position.^[45]

Die im Vergleich zu anderen Alkylierungsmitteln wie Alkylhalogeniden deutlich geringere Toxizität ist neben der Selektivität der größte Vorteil von DMO.^[46] Für thermisch

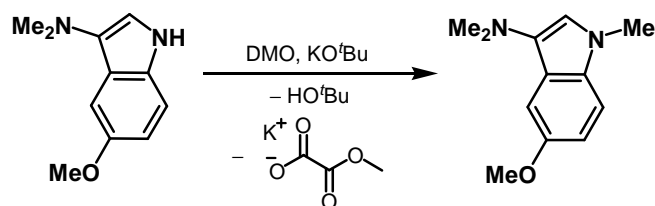


Abbildung 1-8: Selektive Methylierung von 1H-Indol durch DMO.^[44]

empfindliche Substrate kann DMO auf Grund der nötigen Reaktionstemperaturen um 120 °C und des basischen Reaktionsmediums nicht verwendet werden. Auch ist die Alkylübertragung in hohen Ausbeuten bei akzeptabler Reaktionsdauer, in Analogie zu DMC, auf Methylgruppen beschränkt. Wie das Experiment aus Abbildung 1-9 beweist, wird die S_N2-artige^[47] Übertragung der Methylgruppe gegenüber der Acylierung, gefolgt von einer intramolekularen Umlagerung,^[48] bevorzugt. Eine Acetylierung durch DMO ist lediglich bei starken Nukleophilen als Nebenreaktion zu beobachten.^[49]

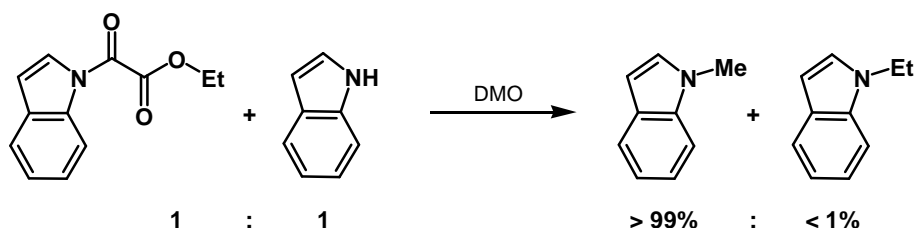


Abbildung 1-9: Konkurrenzexperiment zur Klärung des Reaktionsmechanismus der Methylierung durch DMO.^[45]

Ein Beleg für die Reaktivität von DMO ist die bereits bei Raumtemperatur beginnende Quaternisierung von N₁₁₁. Ein quantitativer Umsatz wird durch Erhitzen auf 120 °C für drei Stunden erreicht. Auch bei einem großen Überschuss N₁₁₁ konnten WILLSTÄTTER und KAHN keine Reaktion zum Oxalat-Dianion beobachten.^[42] Dies gelang JANSEN et al. mit der Synthese des Di(tetramethylammonium)-oxalats unter harschen Bedingungen in einer Glasampulle.^[40] Als Triebkraft der Reaktion gibt JANSEN die Gitterenergie des Produkts an.

Während der eigenen Diplomarbeit gelang die Etablierung einer Synthese von Methyl-oxalat basierten ILs unter milden Bedingungen um 90 °C.^[41,50] In einer atomökonomischen

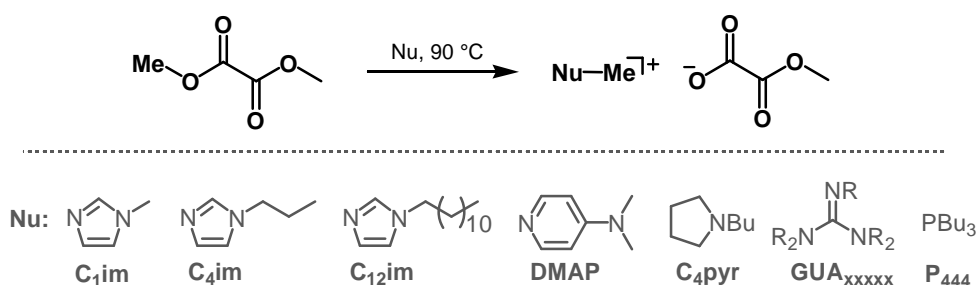
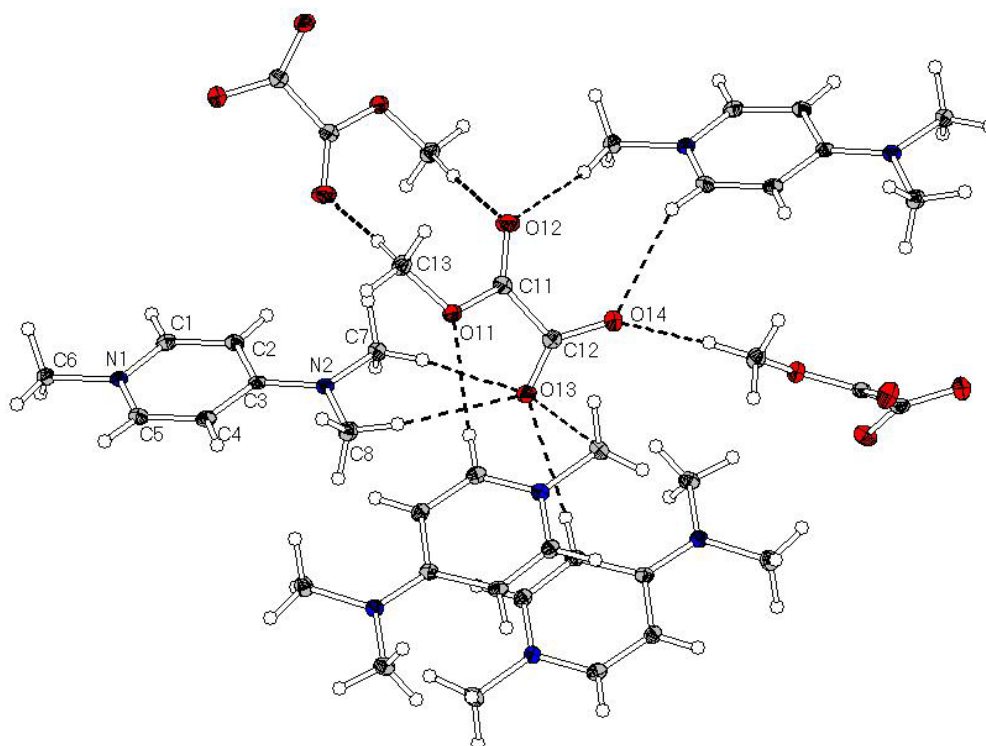


Abbildung 1-10: Synthese Methyl-oxalat basierter ILs ausgehend von DMO.^[41]

Reaktion konnte eine Vielzahl an Stickstoffnukleophilen und Tributylphosphin durch DMO quantitativ methyliert werden.

Die erhaltene Kristallstruktur von mDMP-methyl-oxalat weist eine starke Planarisierung des Diederwinkels O(12)-C(11)-C(12)-O(13) auf 37.6° auf. Verursacht wird die starke Verdrillung aus der energetisch günstigen 90° Konformation durch das π -Stacking der mDMP-Kationen. Die Struktur wird in Abschnitt eingehender diskutiert.

**Abbildung 1-11: Kristallstruktur von mDMP-methyl-oxalat. Als gestrichelte Linien wurden Wasserstoffbrücken bis zu einer Länge von 3.2 Å eingezeichnet.^[41]**

Durch diese Syntheseroute wird der Zugang zu ILs mit teils sehr niedrigen Viskositäten in Form unterkühlter Schmelzen ermöglicht. Die einfache Reaktionsführung mit einem geringen Überschuss an DMO und geringen Mengen Acetonitril macht diese Synthese auch für technische Anwendungen interessant, da nicht umgesetztes DMO und Acetonitril einfach und quantitativ im Vakuum entfernt und erneut in der Synthese verwendet werden können.

Eine Methylierung von Nukleophilen durch unsymmetrisch substituierte Alkylmethyl-oxalate, -oxamate oder Dialkylmethyl-oxamate zur Darstellung Oxalat oder Oxamat basierter ILs, analog zur Methylierung durch DMO, wurde bislang nicht in der Literatur erwähnt.

Unsymmetrisch substituierte Dialkyl-oxalate können, wie in Abbildung 1-12 gezeigt, durch Umesterung von symmetrisch substituierten Dialkyl-oxalaten in Gegenwart von Alkoholen erhalten werden.^[51] Je nach Reaktionsbedingungen und verwendetem Katalysator können

auf diese Weise unsymmetrisch substituierte Dialkyl-oxalate erhalten werden.^[52,53] Meist wird der unsymmetrisch substituierte Oxalsäureester jedoch nur als Nebenprodukt in geringen Mengen erhalten.

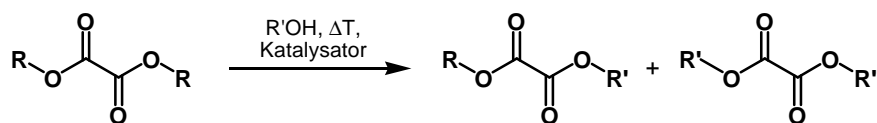


Abbildung 1-12: Umesterung von Dialkyl-oxalaten zu unsymmetrisch substituierten Dialkyl-oxalaten.^[51,53]

Eine Route zur Darstellung von Alkyl-oxamaten ist die durch Dibutylzinnnoxid katalysierte Aminolyse von Dialkyloxalaten durch Alkylharnstoffe.^[54] Lösungsmittelabhängig können auf diese Weise Alkyl-oxamate, -carbamate und Alkylderivate von Imidazolidin-2,4,5-trion in unterschiedlichen Ausbeuten erhalten werden. In Dimethylformamid als Lösungsmittel wird in hohen Ausbeuten Oxamat und Carbat im Verhältnis 1 zu 1 erhalten.

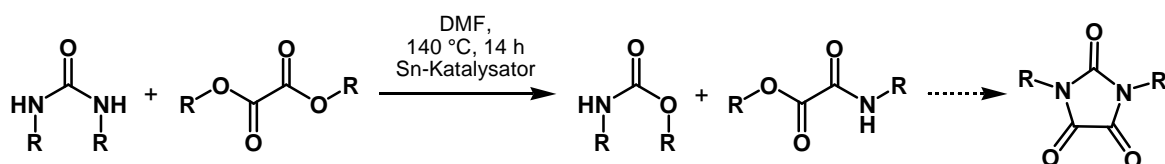


Abbildung 1-13: Aminolyse von Dialkyloxalaten durch Dialkylharnstoffe.^[54]

Der vorgeschlagene Mechanismus^[54] über eine Insertion des Dibutylzinnoxids in die Bindung zwischen Alkoxygruppe und Carbonyl-Kohlenstoff ermöglicht den Austausch der Alkoxy- und Amino-gruppe zwischen Oxalat und Harnstoff. Diese Syntheseroute ermöglicht jedoch keine atomökonomische Reaktion zu den gewünschten *O*-Methyl-*N*-dialkyl-oxamaten. Zusätzlich verringern zahlreiche Nebenprodukte die Ausbeute an gewünschtem Produkt.

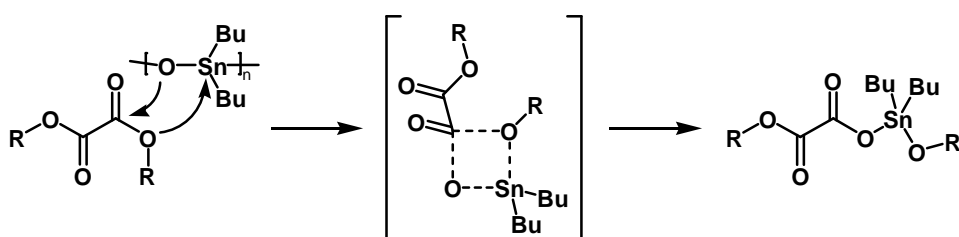


Abbildung 1-14: Hypothetischer Reaktionsmechanismus der Aminolyse von Dialkyloxalaten.^[54]

Erheblich atomökonomischer ist die oxidative Kupplung von Amin und Alkohol in Gegenwart von Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff. Als erster berichtete MURAHASHI et al. 1987 über die Möglichkeit, Alkyl-oxamate in einer oxidativen Cross-Kupplung zu synthetisieren.^[55] In Gegenwart eines homogenen Palladiumkatalysators gelang die Synthese aus je einem Äquivalent Alkohol und Amin mit zwei Äquivalenten Kohlenstoffmonoxid. Wie in Abbildung 1-16 gezeigt, regeneriert Kupfer(I)-iodid als Co-Katalysator den eigentlich reaktiven Pd-Katalysator.

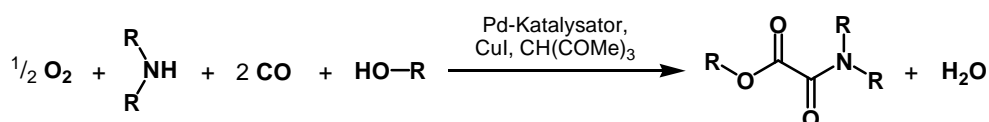


Abbildung 1-15: Oxidative Cross-Kupplung von Aminen und Alkoholen zu Oxamaten.^[55]

Zur chemischen Bindung des bei der Reaktion entstehenden Wassers wurde Trimethoxymethan verwendet. Die Nachteile der Synthese sind die hohen Drücke, lange Reaktionszeiten, die schwierige Abtrennung und das Recycling des Katalysators. Zusätzlich verläuft die in Abbildung 1-15 gezeigte Reaktion nicht so selektiv. Neben dem gewünschten Trialkyl-oxamat werden auch das Dialkyl-oxalat und das symmetrisch substituierte Tetraalkyl-oxamat in größeren Mengen erhalten (vgl. Abbildung 1-16). Den entscheidenden Durchbruch zur effizienten Synthese von unsymmetrischen Oxamaten durch oxidative Cross-Kupplung brachte 2013 die Arbeit von BHANAGE et al.

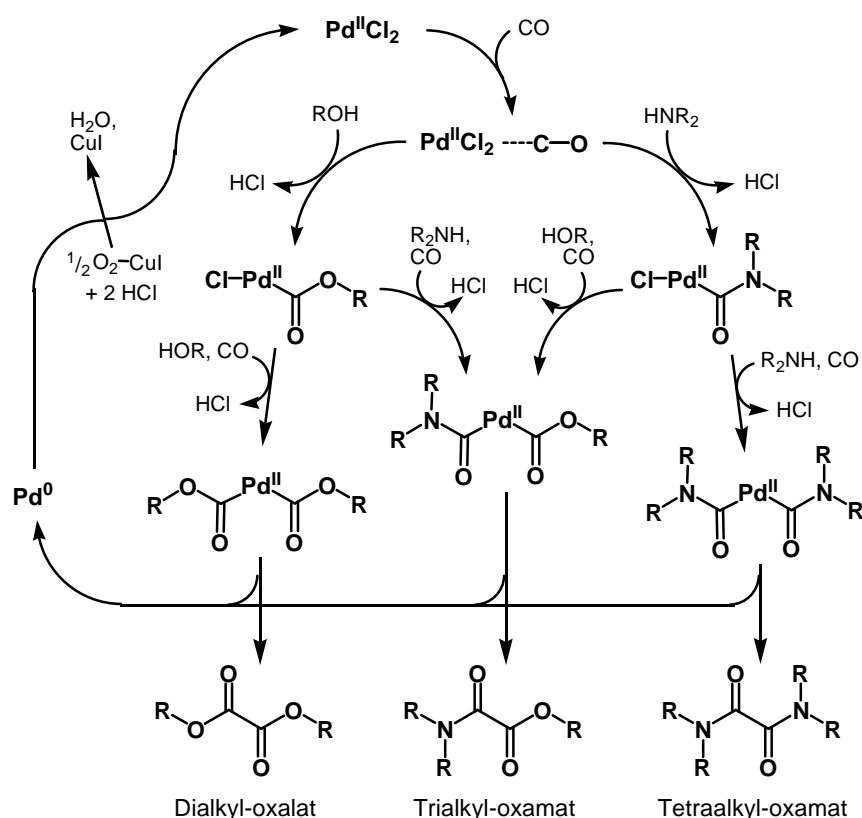


Abbildung 1-16: Vorgeschlagener Katalysezyklus der oxidativen Kupplung von Aminen und Alkoholen.^[55]
Die beiden Liganden des Pd^{II}-Katalysators wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen.

Unter Verwendung von Pd/C und Tributylammonium-iodid als Co-Katalysator können allylische, cyclische, aliphatische und heterocyclische Amine zu Oxamaten umgesetzt werden.^[56] Die moderaten Bedingungen von 60 °C, ein moderater Druck von CO und O₂ von 6 bzw. 1 atm und die leichte Abtrennung des heterogenen Pd-Katalysators zeichnen diese Syntheseroute aus. Auch werden zahlreiche funktionelle Gruppen in der Peripherie um die reaktiven Bereiche der Edukte toleriert. Hohe Selektivitäten und Ausbeuten

machen dieses Verfahren zu einer vielversprechenden Syntheseroute zu unsymmetrisch substituierten Alkyl-oxamaten.

Ausgehend von Oxalylchlorid können sowohl Alkylmethyl-oxalate und -oxamate als auch Dialkylmethyl-oxamate synthetisiert werden. Im ersten Reaktionsschritt wird bei 0 °C mit hoher Selektivität eine Säurechlorid-Funktionalität des Oxalylchlorids durch Methanol verestert.^[57]

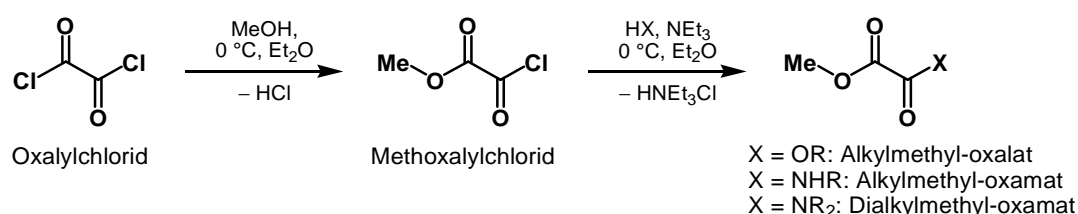


Abbildung 1-17: Synthese von Alkylmethyl-oxalaten, -oxamaten und Dialkylmethyl-oxamaten ausgehend von Oxalylchlorid.

In Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase wird in der zweiten Stufe das verbleibende Chlorid des Methoxalylchlorids durch einen Alkohol, ein primäres oder ein sekundäres Amin substituiert.^[58-60] Durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure und verdünnter Natrium-carbonat-Lösung können die Produkte mit hohen Ausbeuten isoliert werden.

Die Chemie der Veresterung von Oxalylchlorid geht vermutlich auf die Experimente von FRANK und CARO zurück, die 1930 Cellulose durch Veresterung mit Alkoxalylchloriden in Lösung bringen wollten.^[61] Auf diese Weise ist eine Vielzahl unterschiedlich substituierter Oxalsäureester und Oxamate für Forschungszwecke zugänglich.

1.2 Löslichkeitseigenschaften Ionischer Flüssigkeiten

Auf Grund der beachtlichen Solvatationsfähigkeiten kann ein bereits Spektrum an organischen, anorganischen und polymeren Verbindungen in ILs gelöst werden.^[62] Allein durch die Beschreibung der Polarität von ILs durch physikalische Größen wie die Dielektrizitätskonstante oder das Dipolmoment sind diese Löslichkeitseigenschaften nicht erklärbar. Daher wird für ILs der Begriff der Polarität auf alle Wechselwirkungen zwischen IL und gelöster Verbindung erweitert, die nicht zu einer chemischen Reaktion führen. Ausschlaggebende Faktoren sind: das permanente Dipolmoment, die Polarisierbarkeit, BRØNSTED und LEWIS Acidität und Basizität sowie π -Stacking.

Als einer der ersten versuchte REICHARDT 1965 Lösungsmittel nach den oben aufgelisteten Eigenschaften zu klassifizieren.^[63] Seine empirisch gewonnenen Daten erhielt REICHARDT aus Messungen der Solvatochromie eines Farbstoffes, der in unterschiedlichen Lösungsmitteln gelöst wurde. Solvatochromie beschreibt die Veränderung der UV-Vis-Absorption eines Farbstoffes auf Grund unterschiedlicher Stabilisierung des Grund- und des angeregten Zustandes durch das Lösungsmittel und damit eine Veränderung der Lage des HOMO- und LUMO-Niveaus.

REICHARDT nutze für seine E_T^N -Skala die π - π^* -Absorption des nach ihm benannten Farbstoffes 2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-*N*-pyridino)phenolat (A, Abbildung 1-18). Der REICHARDT-Farbstoff weist eine der stärksten Solvatochromien aller bekannten Farbstoffe auf. Da der Farbstoff weder Wasserstoff-Brücken-Donor noch Elektronenpaar-Akzeptor ist, wird seine Solvatochromie hauptsächlich durch das Dipolmoment bzw. die Polarisierbarkeit sowie die Wasserstoffbrücken-Acidität des jeweiligen Lösungsmittels beeinflusst.^[64,65] Als Normierung definierte REICHARDT den E_T^N -Wert von Wasser auf 1 und den E_T^N -Wert von Tetramethylsilan auf 0. In der Literatur sind eine Vielzahl von E_T^N -Werten unterschiedlicher ILs gelistet.^[9,64,66,67] Zwar bestätigt die E_T^N -Skala die Reduzierung der Polarität von Imidazol basierten ILs durch Einführung einer Methylgruppe in C2 Position,^[67] ein genauerer Einblick in das Lösungsverhalten von ILs wird jedoch nicht ermöglicht.

Eine exaktere Charakterisierung ermöglicht die von KAMLET und TAFT entwickelte Skala. Deren drei Parameter π^* (Polarisierbarkeit), α (Wasserstoffbrücken-Acidität) und β (Wasserstoffbrücken-Basizität) können mittels der drei in Abbildung 1-18 dargestellten Farbstoffe für jedes Lösungsmittel bestimmt werden: π^* wird direkt aus dem Absorptionsmaximum des Farbstoffes B bestimmt, α wird durch den Vergleich der Maxima der Farbstoffe A und B ermittelt und β wird durch den Vergleich der Maxima der Farbstoffe B und C errechnet.^[67,68]

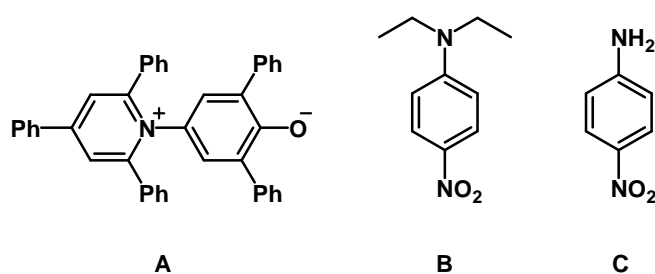


Abbildung 1-18: Verwendete Farbstoffe in der Solvatochromie.^[63]

Nach der KAMLET-TAFT-Skala sind 1,3-Dialkylimidazolium basierte ILs, unabhängig vom Anion, so polar wie Dimethylsulfoxid und weisen eine moderate Wasserstoffbrücken-Acidität auf, die etwas schwächer als bei aliphatischen Alkoholen ausgeprägt ist. Erwartungsgemäß wird auch bei diesem Kation die Wasserstoffbrücken-Basizität vom jeweiligen Anion dominiert.^[69]

Sowohl die REICHARDT-, als auch die KAMLET-TAFT-Skala ermöglichen die Einordnung von ILs und zeigen, dass die Parameter für ILs im Bereich der Parameter konventioneller, molekularer Lösungsmittel liegen. Somit kann durch keine der beiden Skalen das bemerkenswerte Löslichkeitsverhalten von ILs erklärt werden.

Bei einem neuen vielversprechenden Ansatz, entwickelt von ACREE *et al.*, werden die gleichen Löslichkeitsparameter verwendet wie oben genannt, jedoch in Anionen- und Kationen-Anteile zerlegt.^[70] Diese ebenfalls empirische Methode lässt jedoch noch keine Voraussagen von Löslichkeitseigenschaften bestimmter Kation-Anion-Konstellationen zu.

1.3 Ionische Flüssigkeiten in Separations- und Analysemethoden

Die analytische Chemie hat von der raschen Entwicklung der ILs profitiert. Auf Grund der Variabilität möglicher Kation-Anion-Paare können die Eigenschaften sehr gut auf die jeweilige Anwendung oder Analyten abgestimmt werden. Ihre außerordentlichen Selektivitäten gegenüber Verbindungen und funktionellen Gruppen bewirken enorm hohe Separationseffizienzen und Peakkapazitäten und verbessern somit deren Detektionslimit. Aus diesem Grund sind ILs in vielen analytischen Applikationen verwendbar.^[71]

Zur Erhöhung der Empfindlichkeit werden ILs in der *Massenspektrometrie* eingesetzt. So wird die Vermessung von neutralen, organometallischen oder polymeren Verbindungen per Elektrosprayionisation (ESI) in vielen Fällen erst durch die Zugabe von ILs als Lösungsvermittler und Ladungsträger ermöglicht.^[72] Im Fall der *Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization* (MALDI) kommen vor allem α -Cyano-4-hydroxycinnat basierte ILs als Matrix zum Einsatz.^[73] Verwendung findet diese Technik unter anderem in der Melanin-Untersuchung von Milch.^[74]

In der *Gaschromatographie* haben ILs als stationäre Phase Anwendung gefunden. Im Vergleich zu dem standardmäßig verwendeten Polyethylenglycol weisen ILs deutlich höhere und von der verwendeten IL abhängigen Selektivitäten gegenüber unterschiedlichen Analyten und eine höhere thermische Stabilität auf.^[75] Verwendet werden überwiegend Phosphonium basierte ILs, da diese in der Regel thermisch stabiler als N-haltige ILs sind.^[7]

Sowohl zur Modifizierung des Säulenmaterials^[76] als auch als Additiv in der mobilen Phase^[77] finden ILs Anwendung in der *High-Performance Liquid Chromatography*. Fokussiert ist die Forschung auf die Trennung von Enantiomergemischen durch chirale

ILs.^[78] Dabei beruht die Chiralität der verwendeten ILs auf der Einführung einer chiralen Aminosäure wie L-Leucin als Anion.

Der größte Anwendungsbereich von ILs in der analytischen Chemie ist die 2-Phasen-Extraktion. In der *fest-flüssig-Extraktion*, bei der der gewünschte Analyt aus einer flüssigen Probe auf einen festen Träger adsorbiert wird, werden ILs als Beschichtung auf einer Trägermatrix verwendet. Matrixmaterialien sind meistens Glasfaser- oder Silica-Träger. ILs sind besonders gut als Extraktormedium geeignet, da die Extraktoren gegen das Auswaschen hydrophob, aber gleichzeitig zur Extraktion polar sein müssen.

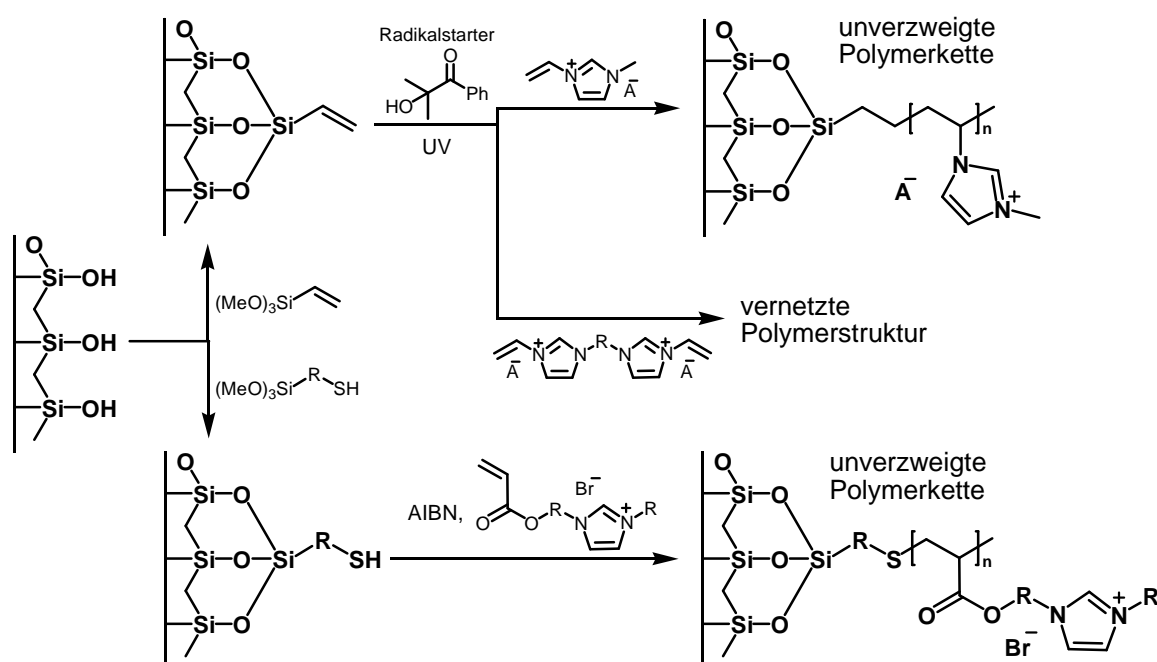


Abbildung 1-19: Mögliche Immobilisierungen von ILs auf einer Glasfasermatrix.^[79]

Auf diese Weise wird der Scandium-^[80] oder Bleigehalt^[81] in Wasser- und Lebensmittelproben bestimmt. Neuerdings werden auch magnetische Nanopartikel als Trägermatrix für ILs entwickelt. Der Vorteil dieser Methode liegt in der extrem großen Oberfläche und der damit zu erwartenden hohen Extraktionseffizienz. Diese Technik wird zur Extraktion von Schwermetallen aus Urinproben durch Methyltriocetylammmoniumchlorid entwickelt.^[82]

Der Einsatz von ILs als Beschichtung wirkt sich vorteilhaft auf die Extraktionseffizienz und die Lebensdauer der festen Phase aus. Größtes Problem ist das Auswaschen der IL während der Desorption des Analyten nach der Extraktion. Dieses Problem wird durch Fixierung der IL an der Glasfasermatrix gelöst. Wie in Abbildung 1-19 gezeigt, können über einen radikalischen Mechanismus sowohl IL-Monolayer, als auch polymere ionische Strukturen auf Glasoberflächen gebildet werden.^[79]

Eine analytische Methode, die die Vorteile der Flüssigkeitschromatographie und der flüssig-flüssig-Extraktion vereinigt, ist die Separation durch *Supported liquid membranes*.^[3] Bei dieser Technik werden zwei flüssige Phasen durch eine poröse Polymer- oder Keramikmembran getrennt, die mit einem Lösungsmittel oder einer IL gefüllt ist. Diese Membran soll nach Möglichkeit lediglich für den Analyten eine permeable Barriere zwischen der flüssigen Probe und einer zweiten flüssigen Phase darstellen. Die Permeabilität eines Analyten ist abhängig von dessen Diffusion und damit von dessen Löslichkeit in der IL, deren Viskosität und der Dicke der Membran. Auch hier besteht die Gefahr, dass die IL in eine der beiden flüssigen Phasen ausgewaschen wird. Dieser Nachteil kann durch Verwendung einer nanostrukturierten Membran verringert werden.^[83] Die hohe Oberflächenspannung verhindert dabei wirkungsvoll das Auswaschen der IL aus den Poren. Ein weiterer Nachteil ist die hohe Viskosität von ILs, die die Diffusion des Analyten durch die Membran behindert. Da ILs eine deutlich höhere Selektivität ermöglichen, kann die Membranstärke verringert werden, was die erhöhte Viskosität teilweise kompensiert. Auf Grund dieser Nachteile ist der Einsatz der Separation durch *Supported liquid membranes* auf wenige Anwendungen begrenzt.^[84] Ein Beispiel ist die Trennung von sekundären und tertiären Aminen durch 1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat.^[85] Vielversprechend scheint auch die Anwendung in der Separierung von Gasen, da ein Auswaschen der IL aus der Membran nicht möglich ist. 1-(3-Aminopropyl)-3-methylimidazolium basierte ILs zeigen hohe Selektivitäten hin zu CO₂: So werden Separationsfaktoren größer 100 für CO₂ zu Methan und Separationsfaktoren größer 15 für CO₂ zu Wasserstoff gemessen.^[86]

2 Separation von Seltenerdmetallen

Die Gruppe der Seltenerdmetalle (engl.: *rare earth elements*, REE) umfasst die Elemente des 4f-Blocks von Lanthan bis Lutetium sowie Yttrium. Früher wurde noch das Element Scandium zu den REE gezählt. Auf Grund des deutlich abweichenden Ionenradius von Sc^{3+} gegenüber den oben genannten REE^{3+} -Ionen und den daraus resultierenden chemischen Unterschieden wird Scandium heute als Übergangsmetall dem *d*-Block zugeschrieben. Bereits 1963 erkannte TRIFONOV Unterschiede und teilte die 15 REE in zwei Gruppen:^[87]

Leichte REE (engl.: *light rare earth elements*, LREE): Lanthan bis Europium

Schwere REE (engl.: *heavy rare earth elements*, HREE): Gadolinium bis Lutetium

Anders als der Name es vermuten lässt kommen REE-Mineralien in der Erdkruste häufiger vor als beispielsweise die Edelmetalle oder Quecksilber.^[88] Ausgenommen davon ist das radioaktive Element Promethium, das auf Grund seiner kurzen Halbwertszeit von maximal 2.62 Jahren^[89] nur als spontanes Zerfallsprodukt des Urans in der Natur vorkommt. Die Häufigkeitsverteilung der REE in Abbildung 2-1 folgt streng der ODDO-HARKINS'SCHEN Regel. Demnach sind Elemente gerader Ordnungszahl signifikant häufiger als Elemente in der Nachbarschaft mit ungerader Ordnungszahl.

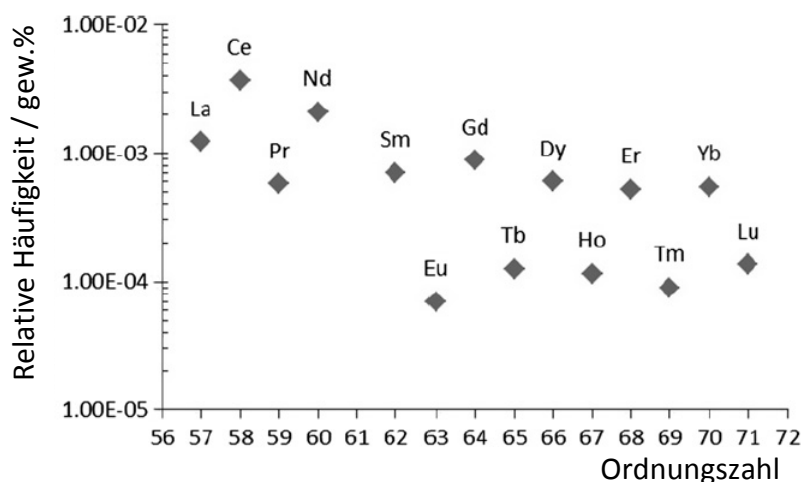


Abbildung 2-1: Durchschnittliche Häufigkeit der REE in der Erdkruste.^[87]

2 Separation von Seltenerdmetallen

Bislang wurden mehr als 250 REE-haltige Mineralien in der Natur entdeckt.^[88] Die meisten Mineralien können den Carbonaten, Fluoriden, Oxiden, Phosphaten oder Silikaten zugeordnet werden (vgl. Tabelle 2-1). Am häufigsten werden die Mineralien Bastnäsit, Monazit^[88] und Xenotim^[90] zur Gewinnung der REE gefördert. In der Regel schwankt die REE-Konzentration im abgebauten Gestein zwischen 10 und 300 ppm. In metallischem Zustand oder gar gediegen kommen REE nicht in Lagerstätten vor.

Tabelle 2-1: Zusammenstellung der wichtigsten REE-haltigen Mineralien.^[91,92]

Mineral		Formel	REE-Oxid-Anteil in gew%
Name	Art		
Ancylit	Carbonat	$\text{Sr}(\text{REE})(\text{CO}_3)_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	46 - 53
Bastnäsit	Carbonat	$(\text{REE})(\text{CO}_3)\text{F}$	70 - 74
Parisit	Carbonat	$\text{Ca}(\text{REE})(\text{CO}_3)_2\text{F}_2$	59
Fluocerit	Fluorid	$(\text{REE})\text{F}_3$	-
Perovskit	Oxid	$(\text{Ca}, \text{REE})\text{TiO}_3$	< 37
Monazit*	Phosphat	$\text{REE}(\text{PO}_4)$	35 - 71
Xenotim	Phosphat	$\text{REE}(\text{PO}_4)$	52 - 67
Britholit	Phosphat, Silikat	$(\text{REE})_5(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$	56
Allanit	Silikat	$(\text{Ca}, \text{REE})_2(\text{Al}, \text{Fe}^{2+/3+})_3(\text{SiO}_3)(\text{OH})$	3 - 51
Zircon	Silikat	$(\text{Zr}, \text{REE})\text{SiO}_4$	-

*enthält bis zu 12 gew% Th und bis zu 14 gew% U.^[93,94]

Trotz ihrer Häufigkeit ist der Abbau von REE bis in die Gegenwart technisch schwierig und teuer. Diese Tatsache kann durch drei natürliche Begebenheiten erklärt werden:

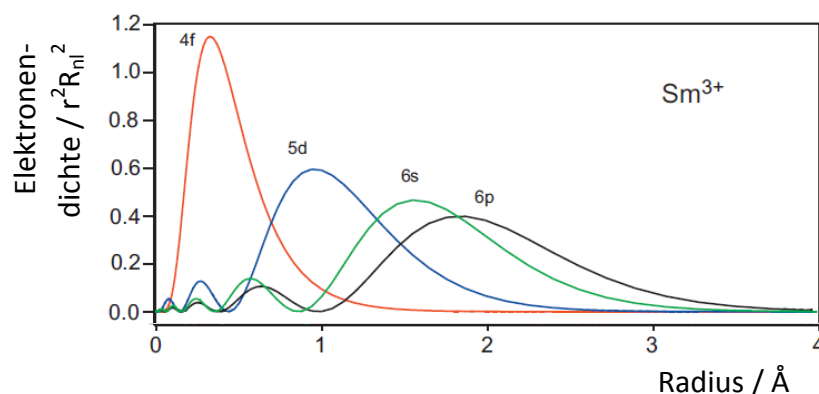
- 1) Wie aus Tabelle 2-1 hervorgeht, sind die REE-Anteile in einer Vielzahl von Mineralien sehr hoch und wären für die Industrie lukrativ. Die Konzentrationen der Mineralien im abgebauten Gestein sind jedoch meist nicht in wirtschaftlich nutzbaren Konzentrationen auf der Erde zu finden.^[95]
- 2) Darüber hinaus enthält keine Lagerstätte alle REE in annähernd äquivalenten Mengen. Beim Vergleich der natürlichen Häufigkeit der REE in der Erdkruste (Abbildung 2-1) mit dem prozentualen REE Anteil der größten Abbaustätten (Tabelle 2-2) fällt die relativ niedrige Konzentration an HREE auf. In keiner der Abbaustätten wird annähernd eine natürliche Verteilung vorgefunden. Zur ausreichenden Versorgung mit allen REE sind daher mehrere Minen von Nöten.
- 3) Neben der geringen Konzentration an REE im abgebauten Gestein stellt besonders die Separation der REE untereinander die Wissenschaft vor große Probleme. Auf Grund ähnlicher Eigenschaften der REE sind aufwändige Separations- und Extraktionsprozesse nötig, um hohe Reinheiten einzelner REE zu gewährleisten.

Tabelle 2-2: Prozentuale Verteilung der REE in verschiedenen Lagerstätten.^[92,96]

REE	Bastnäsit		Monazit	Xenotim	HREE Ton	LREE Ton
	Mountain Pass, USA	Bayan Obo, China	Green Cove Spring, USA	Lehat, Malaysia	Longnan, China	Xunwu, China
La	33.8	23.0	17.5	1.2	1.8	43.3
Ce	49.6	50.0	43.7	3.1	0.4	2.4
Pr	4.1	6.2	5.0	0.5	0.7	7.1
Nd	11.2	18.5	17.5	1.6	3.0	30.2
Sm	0.9	0.8	4.9	1.1	2.8	3.9
Eu	0.1	0.2	0.2	Spuren	0.1	0.5
Gd	0.2	0.7	6.0	3.5	6.9	4.2
Tb	-	0.1	0.3	0.9	1.3	Spuren
Dy	-	0.1	0.9	8.3	7.5	Spuren
Ho	-	Spuren	0.1	2.0	1.6	Spuren
Er	-	Spuren	Spuren	6.4	4.9	Spuren
Tm	-	Spuren	Spuren	1.1	0.7	Spuren
Yb	-	Spuren	0.1	6.8	2.5	0.3
Lu	Spuren	Spuren	Spuren	1.0	0.4	0.1

2.1 Eigenschaften von Seltenerdmetallen

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der REE werden durch die Auffüllung der 4f-Schale mit zunehmender Ordnungszahl bedingt. Besonders dabei ist die radiale Verteilung der Elektronendichte der 4f-Orbitale. Wie in Abbildung 2-2 verdeutlicht, nehmen diese Orbitale eine kernnahe^[97] Verteilung an und werden gut elektronisch^[98] abgeschirmt. Im Gegensatz zu frühen 5f-Block Elementen können die 4f-Orbitale nicht für Orbitalwechselwirkungen mit anderen Molekülen genutzt werden.^[99]


 Abbildung 2-2: Quantenmechanische Berechnung der Radialverteilung der Orbitale von Sm^{3+} .^[100]

2 Separation von Seltenerdmetallen

Die Elektronenkonfigurationen der REE im atomaren Zustand und in den auftretenden Oxidationszuständen der jeweiligen REE sind in Tabelle 2-3 zusammengestellt. Mit Ausnahme von Gd wird mit zunehmender Ordnungszahl stetig die 4f-Schale aufgefüllt (vgl. Tabelle 2-3). Die Stabilität der halbgefüllten Schale bewirkt bei Gd die Besetzung eines 5d-Orbitals durch das hinzukommende Elektron. Abweichende Oxidationsstufen des Ce^{4+} , Eu^{2+} , Tb^{4+} und Yb^{2+} können durch die Stabilität der ungefüllten, halbgefüllten oder vollständig gefüllten 4f-Schale erklärt werden.^[98] Das Auftreten von Pr^{4+} , Nd^{4+} und Dy^{4+} ist mit der niedrigen 4. Ionisierungsenergie und das Auftreten von Sm^{2+} und Tm^{2+} mit der hohen 3. Ionisierungsenergie dieser Elemente zu erklären.

Tabelle 2-3: Elektronenkonfiguration der REE in den auftretenden Oxidationsstufen.^[89]

REE	Elektronenkonfiguration			Farbe der REE ³⁺ -Ionen
	Atom	REE ²⁺	REE ³⁺	
La	5d ¹ 6s ²		[Xe]	farblos
Ce	4f ² 6s ²		4f ¹	farblos
Pr	4f ³ 6s ²		4f ²	grün
Nd	4f ⁴ 6s ²		4f ³	rosa
Pm*	4f ⁵ 6s ²		4f ⁴	rosa, gelb
Sm	4f ⁶ 6s ²	4f ⁶	4f ⁵	gelb
Eu	4f ⁷ 6s ²	4f ⁷	4f ⁶	blassrosa
Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²		4f ⁷	farblos
Tb	4f ⁹ 6s ²		4f ⁸	blassrosa
Dy	4f ¹⁰ 6s ²		4f ⁹	gelb
Ho	4f ¹¹ 6s ²		4f ¹⁰	rosa, gelb
Er	4f ¹² 6s ²		4f ¹¹	rosa
Tm	4f ¹³ 6s ²	4f ¹³	4f ¹²	grün
Yb	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴	4f ¹³	farblos
Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²		4f ¹⁴	farblos

* radioaktiv

Mit Ausnahme von Ce^{4+} sind in wässriger Umgebung ausschließlich Verbindungen der REE³⁺ stabil.^[89] Die stabilste Oxidationsstufe aller REE ist +III. Die Standardpotentiale REE/REE³⁺ sind stark negativ und steigen von -2.48 V für Ce auf -2.25 V für Lu.^[89] Im atomaren Zustand stellen die REE kräftige Reduktionsmittel in der Stärke von Mg dar und reagieren mit Wasser und Säuren unter Wasserstoffentwicklung. Alle REE sind im atomaren Zustand silberglänzende und unedle Metalle.

Die mit der Ordnungszahl stetige Zunahme der Kernladung kann nicht durch die Auffüllung der 4f-Schale durch Elektronen abgeschirmt und kompensiert werden. Folglich nehmen sowohl die Atomradien als auch die Ionenradien der REE in der Periode um etwa 20% ab.^[101] Dieses Phänomen ist als Lanthanoidenkontraktion bekannt und wurde erstmal 1925 von GOLDSCHMIDT beschrieben.^[102] Erklärbar ist diese Abnahme der Radien mit der

schlechten Abschirmung der Kernladung durch die Elektronen in den kernnahen, diffusen 4f-Orbitale. Daher kann die zunehmende Kernladung stärker die äußeren Elektronen der 5s- oder 5p-Schalen anziehen, was zur Kontraktion führt.^[88] Die Abnahme der REE³⁺-Ionenradien in der Periode ist in Abbildung 2-3 dargestellt. Klar erkennbar fällt Sc³⁺ mit einem deutlich geringeren Radius von 75 pm^[89] aus dem Kontinuum der REE³⁺ von La³⁺ (103 pm) bis Lu³⁺ (86 pm) bei einer Koordinationszahl von 6. Bei einer Koordinationszahl von 8 vergrößern sich die Ionenradien um etwa 15 pm.

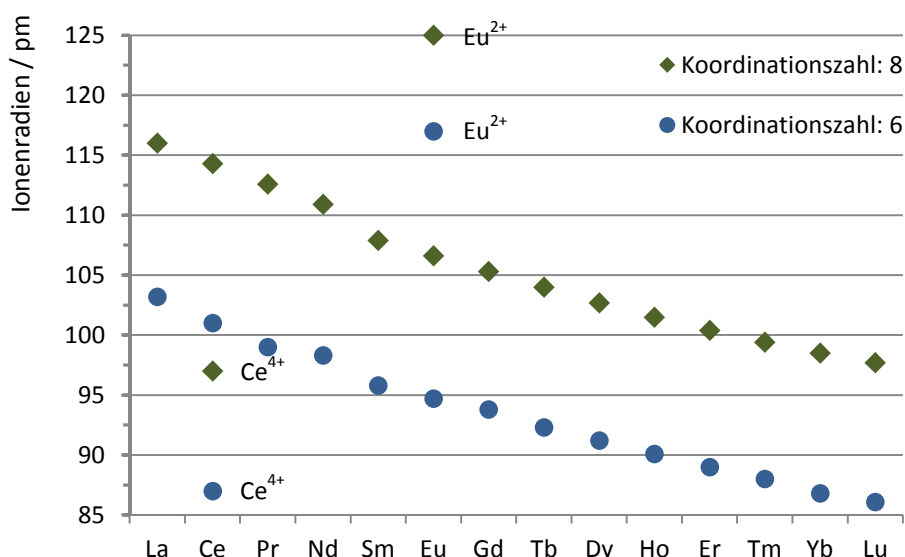


Abbildung 2-3: Ionenradien der REE³⁺-Ionen unterschiedlicher Koordinationszahlen.^[104]

Da die 4f-Orbitale energetisch nicht für Orbital-Wechselwirkungen mit Ligandmolekülen zur Verfügung stehen, ist die Wechselwirkung zwischen REE³⁺ und Liganden auf sterische^[103] und vor allem auf elektrostatische^[105] Wechselwirkungen wie Kationen-Anionen-, Kation-Dipol- und Kationen-induzierte Dipol-Interaktionen^[101] beschränkt. Wechselwirkungen zwischen REE³⁺ und Ligand sind also abhängig von der Ladungsdichte der einzelnen REE³⁺-Ionen. Die Ladungsdichte, der Quotient aus Ladung und Volumen, wird bei allen REE durch die Ionengröße bestimmt, wenn alle REE auf +3 beschränkt bleiben. Aus Abbildung 2-4 wird deutlich, warum alle REE³⁺ sich chemisch so ähnlich sind: Die Änderung der Ionenradien benachbarter REE³⁺ relativ zueinander fällt sehr gering aus. Folglich gleichen sich benachbarte REE³⁺ auch stark in ihren chemischen Eigenschaften. Dies ist der Grund für die technisch schwierige Separation von REE.

REE³⁺-Kationen sind, im Gegensatz zu den Actiniden,^[99] nach der PEARSON-Klassifikation^[106] eher als harte LEWIS-Säuren einzuordnen.^[107] Dementsprechend bilden REE³⁺ stabile Komplexe mit harten Donoren wie Sauerstoff. Generell weisen REE³⁺-Ionen nur eine geringe Tendenz zur Komplexbildung mit einzähnigen Liganden auf. Bevorzugt

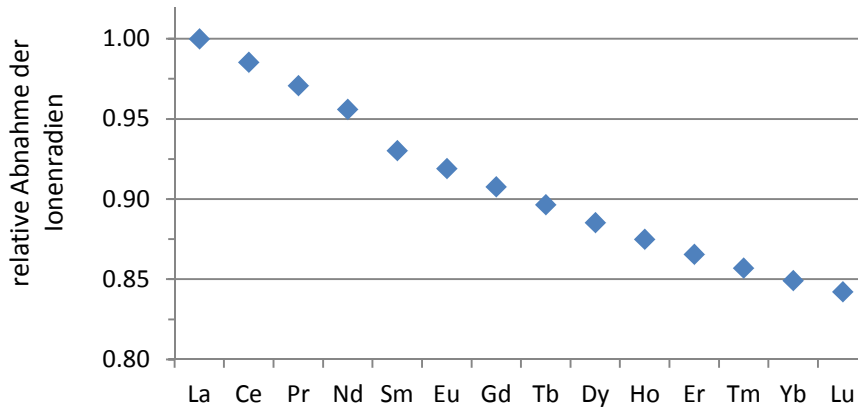


Abbildung 2-4: Relative Abnahme der Radien mit zunehmender Ordnungszahl im Vergleich zu La.^[101]

werden stabile Komplexe mit chelatisierenden Liganden gebildet.^[98] Auf Grund der zunehmenden Ladungsdichte steigt die Komplexstabilität der REE^{3+} in der Periode. Mit der Abnahme der Ionenradien nimmt auch die Koordinationszahl von 8 - 10 bei LREE auf 6 - 8 für HREE ab.^[88]

Trotz der Ähnlichkeit sind einige Trends in der Periode der REE erkennbar:^[89]

- Mit der Ordnungszahl nimmt die Hydratationsenthalpie der REE^{3+} -Ionen zu. Die Aquakomplexe weisen acht Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre auf und sind alle Kationensäuren, die mit steigender Hydratationsenthalpie zunehmend saurer reagieren.
- Sowohl die Löslichkeit als auch die Basizität der Hydroxide der REE nehmen in der Periode ab. Die Basizität von $\text{La}(\text{OH})_3$ ähnelt der von $\text{Ca}(\text{OH})_2$, während $\text{Yb}(\text{OH})_3$ das erste amphotere Hydroxid darstellt.
- Die stetige Abnahme der thermischen Stabilität der Nitrate und Carbonate geht mit der Abnahme der Basizität der REE^{3+} einher.

Die Chemie der REE^{3+} -Salze ähnelt der der Y^{3+} -Salze: Fluoride, Carbonate, Phosphate und Oxalate sind schwerlöslich, mäßig löslich sind die Perchlorate, Nitrate und Sulfate, leicht in Wasser löslich sind die Chloride, Bromide und Iodide.^[89]

2.2 Techniken zur Separation von Seltenerdmetallen

Die Gewinnung sortenreiner REE ist ein technisch und chemisch aufwändiger und komplizierter Prozess. REE sind zwar nicht so selten wie ihr Name vermuten lässt, in hohen Konzentrationen konnten aber bislang in keiner Lagerstätte REE-haltige Mineralien gefunden werden.

Da der Anteil an REE-haltigen Mineralien im abgebauten Gestein typischer Weise unter 5%^[95] liegt, ist der erste Schritt des Gewinnungsprozesses nach dem Abbau die Konzentration der REE-haltigen Mineralien. Dazu wird das abgebaute Gestein gebrochen und gemahlen, bevor die Konzentration der REE-haltigen Mineralien durch gravimetrische, magnetische und nasschemische Verfahren auf nahezu 100% gesteigert werden kann. Je nach Zusammensetzung des abgebauten Gesteins werden diese Verfahren kombiniert oder einzeln angewendet.

Bei der *gravimetrischen Trennung* wird die hohe spezifische Dichte von vier bis sieben der REE-haltigen Mineralien ausgenutzt. Zur Anwendung kommen im Rohstoffabbau übliche Techniken: Der CONE-Konzentrator ermöglicht die Anreicherung auf bis zu 30%. Wirtschaftlicher, aber auch technisch komplizierter ist der Spiral-Konzentrator mit einer Anreicherung der REE-haltigen Mineralien auf bis zu 90%.^[88] Beide Methoden weisen einen erheblichen Verlust an REE-haltigem Material auf, da viele Kleinstpartikel als Abraum aussortiert werden.^[108] Um die Effizienz der gravimetrischen Konzentrierung weiter zu erhöhen, werden besonders die REE-Carbonate bei bis zu 1000 °C vorab geröstet. Die so erhaltenen REE-Oxide weisen eine höhere Dichte als die Carbonate auf.^[88]

Die *magnetische Abtrennung* wird durch den Paramagnetismus der meisten REE-haltigen Mineralien wie Bastnäsit, Monazit oder Xenotim ermöglicht. Dieser ausgeprägte Paramagnetismus ist durch den Spin der 4f-Elektronen, die nicht miteinander koppeln und sich deshalb nicht gegenseitig auslöschen, erklärbar.^[109] Die Elemente Gd bis Er weisen die höchste Magnetisierbarkeit aller REE auf.^[110] Auf diese Weise können REE-haltige Partikel sowohl von ferromagnetischen Mineralien wie Magnetit als auch von nichtmagnetischen Mineralien wie Zirkon oder Rutil getrennt werden.^[111]

Zur *nasschemischen Trennung* wird das zerkleinerte Gestein aufgeschwemmt und durch Flotation mit sogenannten *Kollektoren* die REE-haltigen Partikel aufgeschäumt und dekantiert. In den Anfängen der REE-Trennung wurden Fettsäuren^[88] oder Hydroxamat-Derivate^[112] als Kollektor zugesetzt. Heute werden überwiegend Dicarbonsäuren, Phosphon- oder Phosphorsäureester zur Chemiesorption an REE-Atomen auf der Oberfläche von Gesteinspartikeln verwendet. Da dieses Verfahren auch Kleinstpartikel

erfasst und individuell auf die jeweilige Zusammensetzung des abgebauten Gesteins angepasst werden kann, stellt derzeit die Flotation die effizienteste Trennmethode dar.^[88]

Die weitere Separation in sortenreine Elemente ist auf Grund der geringen Unterschiede in der Ladungsdichte der REE, besonders zwischen benachbarten REE und der dadurch einhergehenden Vergesellschaftung im abgebauten Mineral, eine chemisch-technische Herausforderung. Dies ist Anlass für die Wissenschaft, verschiedenste Techniken der Trennung in der Separation der REE zu entwickeln: Neben der fraktionierten Kristallisation^[113] und Fällung^[114], der Fest-Flüssig-Extraktion^[115] und der Ionenaustauschchromatographie^[101] zählt die 2-Phasen- oder Flüssig-Flüssig-Extraktion zu den effizientesten Separationsmethoden. Die 2-Phasen-Extraktion wird in den folgenden Abschnitten eingehender erläutert.

2.2.1 2-Phasen-Extraktion

Die 2-Phasen-Extraktion ist ein gängiger Separationsprozess in der präparativen, analytischen und industriellen Chemie. Analyte oder Reaktionsprodukte werden durch zwei nicht miteinander mischbare flüssige Phasen getrennt. Das Trennvermögen ist abhängig vom Löslichkeitsunterschied zwischen Analyt und Verunreinigung in beiden Phasen. Je größer dieser Unterschied, desto höher ist die zu erwartende Trennleistung. Eine quantitative Trennung in einer Extraktion ist meist nicht zu erreichen. Um möglichst hohe Trennleistungen zu erzielen, werden in technischen Prozessen meist mehrere einzelne Extraktionen nacheinander durchgeführt. In den frühen 1960er Jahren wurde die 2-Phasen-Extraktion erstmals zur Abtrennung von REE aus Brennstäben von Kernreaktoren verwendet.^[98]

Als Meilenstein in der Entwicklung der 2-Phasen-Extraktion für industrielle Prozesse gilt die Entwicklung der Gegenstrom-Extraktion in den 1970er Jahren.^[116,117] Dieses Verfahren ermöglicht einen kontinuierlichen Separationsprozess mit geringem technischem Aufwand. Dabei werden die einzelnen Extraktionsbatterien direkt miteinander verbunden und die beiden flüssigen Phasen gegenläufig von einer Batterie zur nächsten befördert.

Am Beispiel von Abbildung 2-5 unten wird die leichte Phase (gelb) von links nach rechts und die schwere Phase (rot) von rechts nach links durch den Separationsprozess geführt. Auf diese Weise sollen LREE in einer der beiden Phasen angereichert werden und HREE in der anderen Phase.

Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens ist die Minimierung beider Phasenvolumina. Das Volumen einer Phase in einer Batterie wird hintereinander durch alle Extraktionsbatterien geleitet, bevor das gewünschte Produkt gefällt wird. Durch die Sättigung beider Phasen durch die vorangegangene Extraktion wird darüber hinaus die Konkurrenz um die

Phasenverteilung zweier Verbindungen bei der Extraktion gesteigert. Dies erhöht die Selektivität jedes einzelnen Extraktionsschrittes.

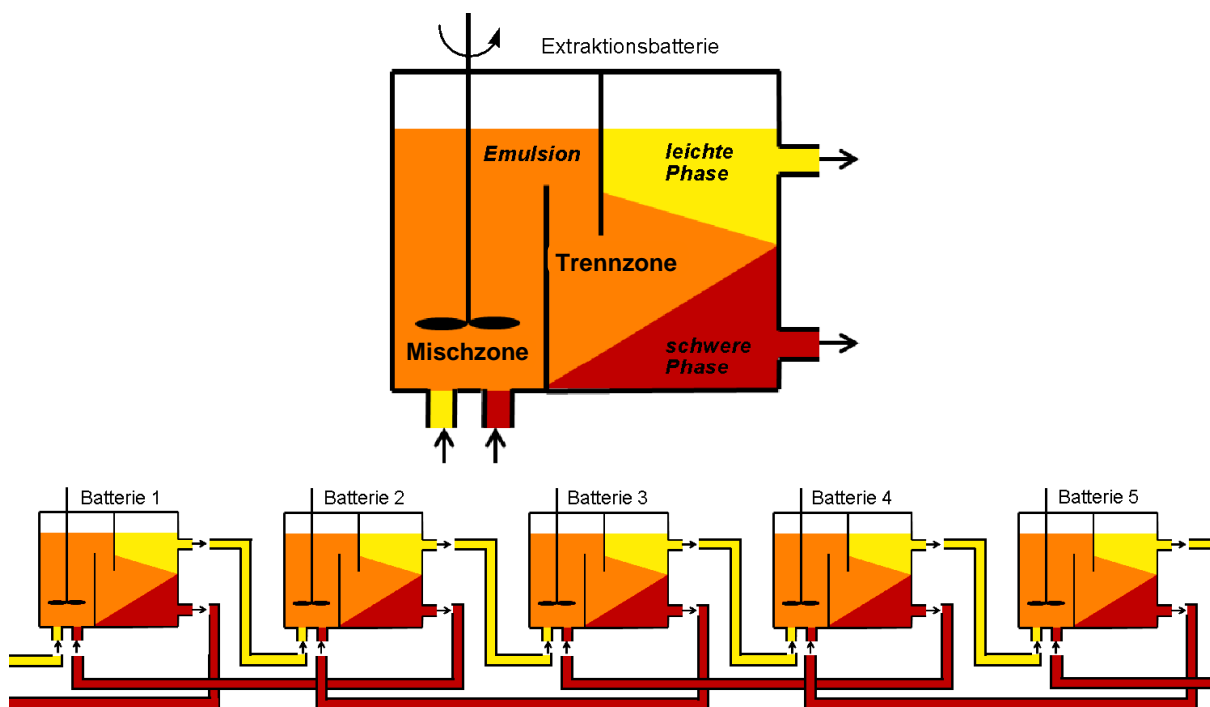


Abbildung 2-5 oben: Schematischer Aufbau einer Mischbatterie;
unten: Verschaltung der Mischbatterien in der Gegenstrom-Extraktion.

2.2.2 Austauschmechanismus der 2-Phasen-Extraktion

Mechanistisch wird die 2-Phasen-Extraktion in zwei unterschiedliche Modelle unterteilt:^[98] Bei der homogenen 2-Phasen-Extraktion wird der extrahierte Metallkomplex in der wässrigen Phase gebildet und anschließend in die organische Phase extrahiert. Dabei werden die unterschiedlichen Löslichkeiten der zu trennenden Metallkomplexe in beiden Phasen ausgenutzt. Diese Methode ist für technische Prozesse unbedeutend, da der Extraktor in Wasser löslich sein muss und damit die Gefahr besteht, dass der Extraktor in der wässrigen Phase ausgewaschen wird. Heute hat die homogene 2-Phasen-Extraktion überwiegend historische Bedeutung: FISCHER *et al.* separierte 1937 REE-chloride durch Extraktion in Alkoholen, Ketonen und Ethern.^[118] Vier Jahre später erforschten APPLETON und SELWOOD die Separation von REE-thiocyanaten durch Extraktion in eine *n*-Butanol-Phase.^[119] Ebenfalls Alkohole als organische Phase verwendete ASSELIN *et al.* 1950 zur Separation von REE-Nitraten.^[120] 1953 gelang WEAVER *et al.* durch Extraktion mit Tributylphosphat die Darstellung von einem Kilogramm Gd_2O_3 und einer Reinheit von 98% aus einer REE-Mischung.^[121]

Im Gegensatz zur homogenen 2-Phasen-Extraktion wird bei der heterogenen 2-Phasen-Extraktion die extrahierte Metall-Spezies erst beim Durchgang der Metall-Kationen durch die Phasengrenze gebildet.^[98] Dabei findet an der Phasengrenze zumindest ein Teilaustausch der Liganden statt. Die Liganden, die diesen Durchgang der Metallkationen durch die Phasengrenze ermöglichen, werden als Extraktoren bezeichnet. Mechanistisch wird dieser Vorgang in zwei unterschiedliche Austauschprozesse zwischen beiden Phasen unterteilt. Auf Grund der streng geltenden Ladungsneutralität muss beim Metall-Transfer in die organische Phase entweder das Anion aus der wässrigen Phase mit extrahiert werden oder die dem Metallkation entsprechenden positiven Ladungsäquivalente müssen im Gegenzug aus der organischen in die wässrige Phase übergehen. Dies wird meist durch einen aciden Extraktor ermöglicht. Sowohl der Ionenpaar-Austauschmechanismus als auch der Protonen-Austauschmechanismus werden in Abbildung 2-6 veranschaulicht. Auf der linken Seite der Gleichgewichte ist der Zustand vor der Extraktion und auf der rechten Seite der Zustand nach der Extraktion gezeigt. Dabei sind Komponenten, die in der wässrigen Phase gelöst sind, in blau und Komponenten, die in der organischen Phase gelöst sind in rot geschrieben.

Ionenpaar-Austauschmechanismus



Protonen-Austauschmechanismus

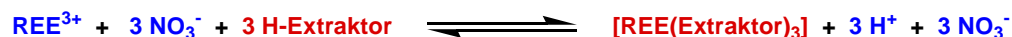


Abbildung 2-6: Mechanismen der heterogenen 2-Phasen-Extraktion.

Blau: Komponenten in der wässrigen Phase, **rot:** Komponenten in der organischen Phase;
im Gleichgewicht links ist der Zustand vor und rechts nach der Extraktion gezeigt.

Die Kinetik des Austauschprozesses wird durch drei Faktoren dominiert:^[98]

- Die Extraktionsrate, der Massentransfer pro Zeitintervall, ist abhängig von der Größe der Phasengrenze. Je größer diese Phasengrenze, desto schneller ist der Übergang der Metall-Kationen aus der wässrigen in die organische Phase. Dabei muss die Bildung einer stabilen Emulsion verhindert werden, da sonst in kurzer Zeit keine Phasentrennung auftritt.
- Der zweite einflussreiche Faktor ist die Inertheit der Metall-Hydrat-Komplexe gegen den Ligandenaustausch. Dies wurde beispielsweise in der Trennung von Cu^{2+} und Fe^{3+} durch KELEX Mitte der 1970er ausgenutzt.^[122]
- Ein limitierender Faktor der 2-Phasen-Extraktion ist die Diffusion, also der Stofftransport innerhalb einer Phase. Die Diffusion der Metall-Ionen in der wässrigen Phase wird damit durch die Viskosität von Wasser und die Diffusion der Metall-Extraktor-Komplexe durch die Viskosität der organischen Phase beschränkt.

Im Allgemeinen laufen Reaktionen zwischen ionischen Reaktanten sehr schnell ab.^[98] Im Vergleich dazu ist der einflussreichste thermodynamische Faktor, der Entropiegewinn durch die Chelatisierung von meist drei- oder mehrzählige Liganden, langsam.^[98,123]

2.2.3 Anforderungen an Extraktoren und organische Lösungsmittel

Die Anforderungen der Industrie an die Extraktoren und verwendeten Lösungsmittel sind durch die Wirtschaftlichkeit und Sicherheit des Separationsprozesses bedingt. Sowohl der Extraktor als auch das Lösungsmittel sollten eine möglichst geringe Löslichkeit in Wasser besitzen, um deren Auswaschen im Extraktionsprozess zu vermeiden und eine ungewollte Freisetzung in die Umwelt zu verhindern. Darüber hinaus sollten die eingesetzten Chemikalien geringe Flammpunkte und Toxizität sowie eine gute Verfügbarkeit aufweisen.

Unter Verfügbarkeit des Extraktors ist eine einfache Synthese mit möglichst wenigen atomökonomischen Synthesestufen aus günstigen Reaktanten zu verstehen. Darüber hinaus muss der Extraktor in dem verwendeten organischen Lösungsmittel löslich sein und eine Affinität zur Metallkoordination zeigen. Die größte Anforderung an den Extraktor liegt in der Steigerung der Effizienz und besonders der Selektivität des Separationsprozesses. Ein guter Extraktor hat den größten Einfluss auf die Selektivität aller Extraktionsparameter. Aus Kostengründen und umweltpolitischen Erwägungen ist das Recycling des Extraktors zwingend notwendig. Die möglichst geringe Löslichkeit des Extraktors in Wasser verhindert das Auswaschen in die wässrige Phase und erhöht die Menge an Extraktor in der organischen Phase im Extraktionsprozess. Zusätzlich muss der Extraktor eine hohe Stabilität unter den Extraktionsbedingungen aufweisen. So ist eine schnelle Hydrolyse unter meist sauren Bedingungen zu unterbinden. Das Recycling des Extraktors am Ende des Separationsprozesses ist eine Grundvoraussetzung für dessen Einsatz.^[98]

Neben den schon genannten Eigenschaften muss das verwendete organische Lösungsmittel in der Lage sein, den Extraktor und den Metall-Extraktor-Komplex zu lösen und idealer Weise einen positiven Einfluss auf die Separationsfaktoren zu nehmen. Dieser Einfluss des Lösungsmittels auf die Separationsfaktoren besteht in dessen Wechselwirkung mit dem Extraktor und dem Metall-Extraktor-Komplex. Eine zu gute Löslichkeit des Extraktors im organischen Lösungsmittel kann einen negativen Einfluss auf das Extraktionsverhalten (Effizienz und Selektivität) des Extraktors haben, da das Lösungsmittel in Konkurrenz zum Metall-Kation um den Extraktor treten kann. Da die meisten Extraktoren der Klasse der Tenside zuzuordnen sind, werden bevorzugt organische Lösungsmittel mit geringer Dielektrizitätskonstante gewählt.^[124] Diese unpolaren Lösungsmittel weisen eine niedrige Oberflächenspannung auf, was für den

Massentransfer der Metall-Kationen von Vorteil ist. Darüber hinaus stellt das unpolare Lösungsmittel keine Konkurrenz für das zu extrahierende Metall-Kation an der polaren Kopfgruppe des Extraktors dar. Empirische Versuchsreihen bestätigen diesen Zusammenhang und weisen Heptan und Toluol als vielversprechende Lösungsmittel aus.^[90,125]

Das Wichtigste bei der Wahl der Kombination von Extraktor und Lösungsmittel ist die Vermeidung der Emulsionsbildung, da diese die Phasentrennung nach der Extraktion und damit die Separation verhindert. Die Neigung zur Emulsionsbildung ist stark von der Konzentration des Extraktors in der organischen Phase abhängig. Lösungsmittel wie Toluol, die einen gewissen Wassergehalt aufweisen, unterdrücken zusätzlich diese Tendenz.^[98]

2.2.4 Definition der Begriffe und Beschreibung der Analysemethode

Die beiden wichtigsten Begriffe für das Themengebiet der Separation von zwei oder mehreren REE sind die Effizienz und die Selektivität der Extraktion. In der 2-Phasen-Extraktion wird die Effizienz als der Stoffmengenanteil von einem REE ($n(\text{REE}_{\text{org}})$) oder von der Summe mehrerer REE ($\Sigma n(\text{REE}_{\text{org}})$) bezeichnet, der aus der vorgelegten Menge REE wässrigen Phase ($n(\text{REE}_i)$ bzw. $\Sigma n(\text{REE}_i)$) in eine organische Phase extrahiert wird:

$$\text{Effizienz} = \frac{100}{\Sigma n(\text{REE}_i)} \cdot \Sigma n(\text{REE}_{\text{org}}) \quad (1)$$

Die Massenbilanz zwischen $\Sigma n(\text{REE}_i)$ und der Summe aus $\Sigma n(\text{REE}_{\text{org}})$ und $\Sigma n(\text{REE}_{\text{aq}})$ stellt ein wichtiges Werkzeug zur Aufspürung von Fehlern dar. Durch Abweichungen in der Massenbilanz können Fehler bei der Durchführung der Extraktion und der Verdünnungsreihen sowie Messfehler der ICP-MS-Analytik aufgedeckt werden. Die Massenbilanz wird nach Gleichung (2) berechnet und ist durch die Normierung auf $\Sigma n(\text{REE}_i)$ als Abweichung von 100% erkennbar.

$$\text{Massenbilanz} = \frac{100}{\Sigma n(\text{REE}_i)} \cdot ((\Sigma n(\text{REE}_{\text{org}}) + \Sigma n(\text{REE}_{\text{aq}}))) \quad (2)$$

Der Begriff der Selektivität beschreibt die unterschiedliche Anreicherung eines oder mehrerer REE, die aus der Vorlage in die organische Phase extrahiert werden. Dementsprechend ist bei einer vollständigen Extraktion (die Effizienz entspricht 100%) keine Selektivität zu erzielen.

Die entscheidenden Werte, die eine Aussage über die Effizienz und Selektivität eines Extraktions-experimentes ermöglichen, sind der D -Wert eines REE und der Separationsfaktor von zwei REE.

Der D -Wert eines REE

Der D -Wert wird für jedes REE einzeln angegeben und ist ein Maß für die Extraktionseffizienz des REE. Errechnet wird der D -Wert als Quotient der Stoffmengen des REE in der organischen ($n(\text{REE}_{\text{org}})$) und in der wässrigen Phase ($n(\text{REE}_{\text{aq}})$) nach der Extraktion:

$$D_{\text{REE}} = \frac{n(\text{REE}_{\text{org}})}{n(\text{REE}_{\text{aq}})} \quad (3)$$

Die Berechnung über die Massenbilanz erfolgt nach (4):

$$D_{\text{REE}} = \frac{n(\text{REE}_i) - n(\text{REE}_{\text{aq}})}{n(\text{REE}_{\text{aq}})} \quad (4)$$

Ein hoher D -Wert eines REE gibt eine hohe, ein niedriger D -Wert eine geringe Extraktionseffizienz an. Auf Grund der teils deutlich abweichenden Größenordnungen der D -Werte einer Extraktion mit mehreren REE werden die D -Werte zum besseren Vergleich oft in logarithmischer Skalierung aufgetragen. Dabei ist zu beachten, dass besonders bei Extraktionen, bei denen $n(\text{REE}_{\text{org}})$ oder $n(\text{REE}_{\text{aq}})$ eines REE sehr kleine Werte annehmen, der D -Wert schnell um mehrere Größenordnungen schwankt: Eine Extraktionseffizienz von 99% ergibt nach Gleichung (3) einen D -Wert von 99 und eine Effizienz von 1% einen D -Wert von 0.01. Realistische D -Werte liegen daher im Bereich zwischen 0.01 und 100 (oder bei Auftragung der $\log D$ -Werte zwischen -2 und 2). Exemplarisch ist dieser Unterschied in Abbildung 2-7 links erkennbar: Bei der Datenreihe der Selektivität hin zu LREE (braune Quadrate) wurde die Effizienz der Extraktion in die organische Phase von La mit 99.99% berechnet, während die Effizienz von Lu in der Datenreihe hin zu HREE (blaue Dreiecke) lediglich mit 99.90% berechnet wurde. Die D -Werte beider Elemente unterschieden sich dementsprechend bereits um eine Größenordnung. Dies ist bei der Fehlerbetrachtung der jeweiligen Analytik zu berücksichtigen.

Um möglichst hohe Selektivitäten zu erreichen, sollten die D -Werte der zu trennenden REE stark voneinander abweichen. Um einen guten Überblick über die D -Wert-Auftragungen von REE-Separationen zu bekommen, sollen die in Abbildung 2-7 gezeigten vier Grenzfälle der D -Werte eine zusätzliche Hilfestellung geben: Selektivität hin zu HREE oder LREE (links) und hohe bzw. niedrige Effizienz (rechts).

2 Separation von Seltenerdmetallen

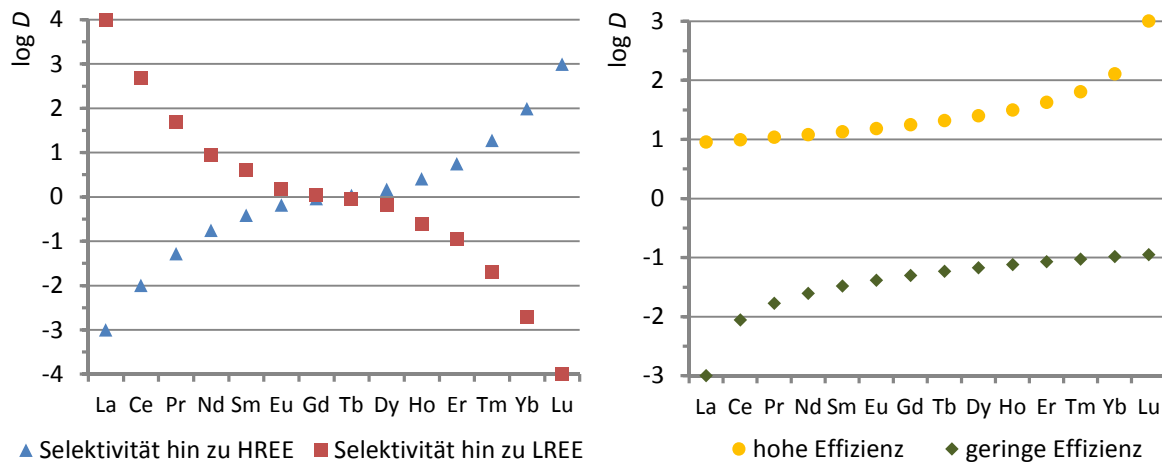


Abbildung 2-7 links: Auswirkung der Selektivität eines Extraktors auf die D -Werte aller REE, rechts: Einfluss unterschiedlicher Effizienzen auf die einzelnen D -Werte, Auftragung der linearen Zunahme der Effizienz hin zu HREE von 90 auf 99.9% (gelbe Punkte) und von 0.1 auf 10% (grüne Rauten).

Der Separationsfaktor (β -Wert) als Maß für die Selektivität

Die Selektivität wird durch den Separationsfaktor (oft als β -Wert bezeichnet) angegeben. Der Separationsfaktor gibt dabei die relative Extraktionseffizienz zweier REE zueinander an, also die Selektivität, mit der ^AREE gegenüber ^BREE extrahiert wird. Berechnet werden die Separationsfaktoren als Quotient der D -Werte beider REE nach Gleichung (5):

$$\beta_{\text{AREE/BREE}} = \frac{D_{\text{AREE}}}{D_{\text{BREE}}} \quad (5)$$

Separationsfaktoren können von beliebigen REE-Paaren angegeben werden. Bei der Extraktion aller 14 REE von La bis Lu sind 91 Separationsfaktoren zu berechnen. Zusammengefasst werden alle Faktoren einer Extraktion in einer Separationsfaktortabelle. Dabei ist bei jeder Literaturstelle darauf zu achten, wie die einzelnen Separationsfaktoren genau berechnet werden. Je nach Selektivität hin zu HREE oder LREE werden die Quotienten nach Gleichung (6) oder (7) berechnet, um größere Werte zu generieren. Die Angaben waagrecht und senkrecht in Gleichung (6) und (7) beziehen sich auf die jeweiligen REE in der Kopfzeile bzw. in der ersten Spalte von Tabelle 2-4.

$$\beta = \frac{D_{\text{REE(waagrecht)}}}{D_{\text{REE(senkrecht)}}} \quad (6)$$

$$\beta = \frac{D_{\text{REE(senkrecht)}}}{D_{\text{REE(waagrecht)}}} \quad (7)$$

Die Separationsfaktoren nehmen nicht bei jedem Extraktionssetup streng mit der Ordnungszahl der REE zu. In Tabelle 2-4 ist dies exemplarisch an den Separationsfaktoren

der Spalten von Eu und Gd zu erkennen. Alle Separationsfaktoren in der Spalte Gd sind kleiner als die Faktoren der Spalten von Eu. Um stetig zunehmende Separationsfaktoren zu erhalten, wird in einigen Veröffentlichungen der Quotient der *D*-Werte immer so gewählt, dass der Separationsfaktor maximiert wird. Diese flexible Berechnung der Separationsfaktoren ist mit Blick auf die technische Anwendung nachvollziehbar, da im industriellen Prozess die REE nicht streng der Reihenfolge nach separiert werden müssen. Für wissenschaftliche Zwecke führt diese Maximierung der Separationsfaktoren dagegen schnell zu Missverständnissen.

Tabelle 2-4: Exemplarische Separationsfaktortabelle.

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.86	2.83	3.63	7.50	8.86	7.14	12.5	16.2	18.5	24.0	34.3	49.5	52.3
Ce		1.52	1.96	4.04	4.77	3.85	6.75	8.72	9.95	12.9	18.5	26.7	28.2
Pr			1.28	2.65	3.14	2.53	4.44	5.73	6.54	8.48	12.1	17.5	18.5
Nd				2.07	2.44	1.97	3.45	4.46	5.09	6.60	9.44	13.7	14.4
Sm					1.18	0.95	1.67	2.16	2.46	3.20	4.57	6.61	6.97
Eu						0.81	1.41	1.83	2.08	2.70	3.87	5.59	5.90
Gd							1.76	2.27	2.59	3.35	4.80	6.94	7.32
Tb								1.29	1.47	1.91	2.73	3.95	4.17
Dy									1.14	1.48	2.12	3.06	3.23
Ho										1.30	1.86	2.68	2.83
Er											1.43	2.07	2.18
Tm												1.45	1.53
Yb													1.06

Bestimmung von Seltenerdmetallen per Induktiv gekoppelte Plasma Massenspektrometrie

Die Induktive gekoppelte Plasma Massenspektrometrie (engl.: *inductively coupled plasma mass spectrometry*, ICP-MS-Analyse) stellt eine spezielle Form der Massenspektrometrie dar, bei der durch Erhitzen auf 8000 bis 10000 K die einzelnen Komponenten der Probe ionisiert werden. Der Aufbau eines ICP-Massenspektrometers ist in Abbildung 2-8 schematisch veranschaulicht. Die Probe wird als Aerosol in einem Argon-Plasma, das durch einen Hochfrequenzgenerator induktiv generiert wird, vollständig verdampft und gleichzeitig positiv ionisiert. Anschließend werden die verdampften nicht-ionisierten Anteile der Probe im Vakuum entfernt und lediglich die Kationen durch ein elektrisches Feld entlang der grau-gestrichelten Linie in Richtung Detektor beschleunigt. Für die Separation der einzelnen Kationen, genauer Partikel mit gleichem Verhältnis von Masse zu Ladung, wird in der Regel ein Quadrupole-Analyzer verwendet. Durch die angelegte Wechselspannung können lediglich Partikel mit gleichem Verhältnis von Masse zu Ladung den Quadrupol passieren. Durch Variation der Spannung und der Frequenz sind in einer Messung viele verschiedene Kationen nebeneinander detektierbar. Zur Quantifizierung

der Kationen wird meistens ein Kanalelektronenvervielfacher genutzt. Dabei erzeugt jedes Kation, das den Quadrupol passiert, eine Elektronenlawine im Detektor, die zur Auswertung gemessen wird.

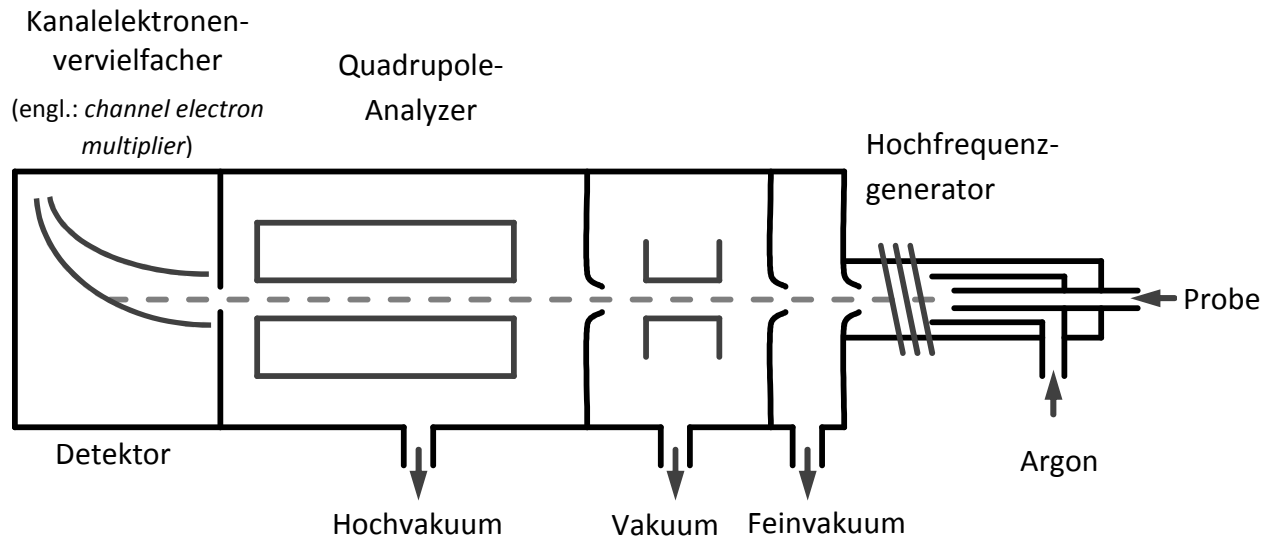


Abbildung 2-8: Schematischer Aufbau eines ICP-MS-Spektrometers.

Auf Grund der anaeroben Verbrennung sollte die Menge an organischen Verbindungen in der Probe so gering wie möglich gehalten werden, um eine übermäßige Rußbildung zu vermeiden. Daher können lediglich wässrige Proben von Analyten per ICP-MS-Analytik bestimmt werden.

Die extrem niedrigen unteren Nachweisgrenzen vieler Metallkationen ermöglichen den Einsatz der ICP-MS-Analytik in der Spurenanalytik. In Abbildung 2-9 sind die unteren Nachweisgrenzen der messbaren Elemente zusammengestellt. Je nach verwendetem Gerät können diese Nachweisgrenzen abweichen.

Bei ausreichender Verdünnung der Probe ist die ICP-MS-Analytik auch für die Bestimmung von Metallkonzentrationen von metallorganischen Verbindungen geeignet, besonders für die quantitative Bestimmung mehrerer Metallkationen in einem Gemisch.

Die obere Nachweisgrenze wird meist durch den Detektor limitiert. Passieren zu viele Kationen den Quadrupole-Analyzator, sind die einzelnen Elektronenlawinen nicht mehr zeitlich aufzulösen, wodurch die Quantifizierung unmöglich wird.

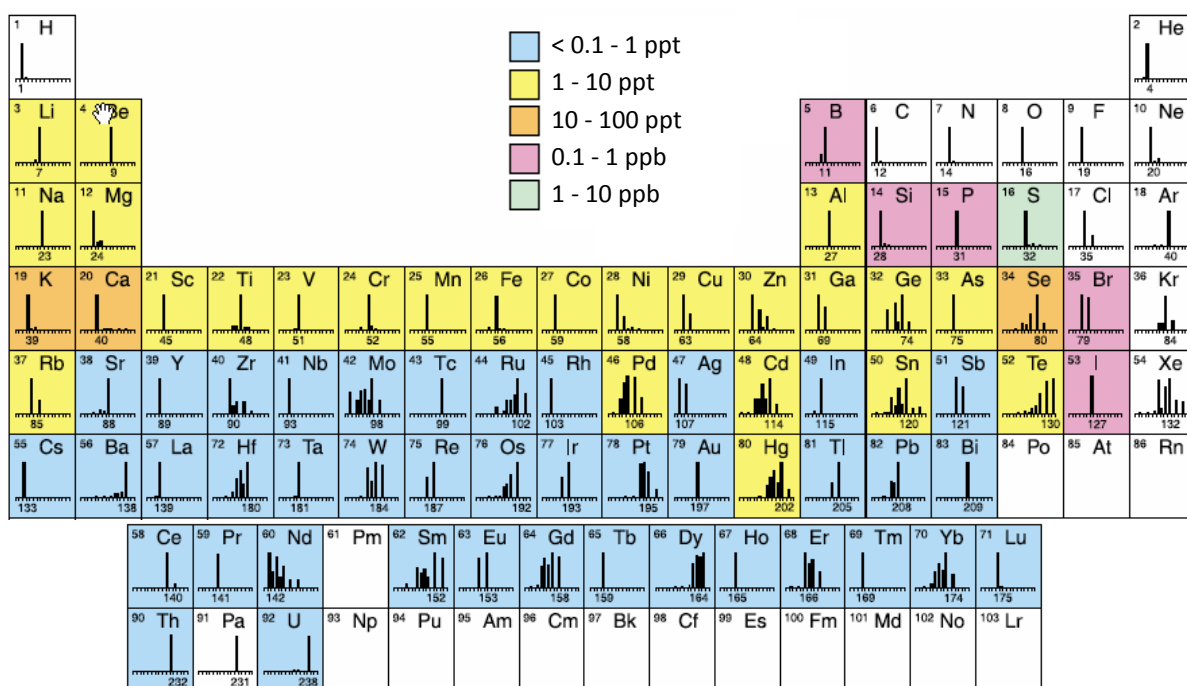


Abbildung 2-9: Detektionslimit des ELAN 6000/6100 Quadrupole ICP-MS
(Courtesy of PerkinElmer, Inc.).^[126]

2.2.5 Extraktoren für die Separation von Seltenerdmetallen

Wie im vorangegangenen Absatz angedeutet, entsprechen Extraktoren von ihrem Aufbau her den Tensiden. Alle Extraktoren weisen polare Bereiche zur Koordination an Metall-Kationen und unpolare Kohlenwasserstoffketten zur Solvatisierung in unpolaren Lösungsmitteln auf. Als Koordinationsstellen für REE-Kationen kommen vor allem Carboxyl-, Carbamoyl-, Phosphonyl-, Phosphoryl- und seltener Sulfurylgruppen zur Anwendung.^[127] Analog zu den Tensiden werden daher auch Extraktoren in drei Klassen unterteilt:

- nichtionische Extraktoren
- anionische Extraktoren (in der Regel acide Extraktoren)
- kationische Extraktoren.

Zur Klasse der nichtionischen Extraktoren zählen vor allem Säureester mit langen Alkylketten und mehrzählige *N*-Donor-Verbindungen. Auf letztere wird in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen, da diese Verbindungen keine besondere Rolle für die Separation von REE spielen. *N*-Donor-Extraktoren werden vor allem zur Separation von 4f- und 5f-Elementen im PUREX-, DIAMEX-, TRUEX- oder TALSPEAK-Prozess verwendet.^[99] Für

weitere Informationen wird an dieser Stelle auf Review-Artikel von PANAK und GEIST^[128] sowie KOLARIK^[129] verwiesen. In Abbildung 2-10 sind die wichtigsten Vertreter der Klasse der nichtionischen Extraktoren zusammengestellt.

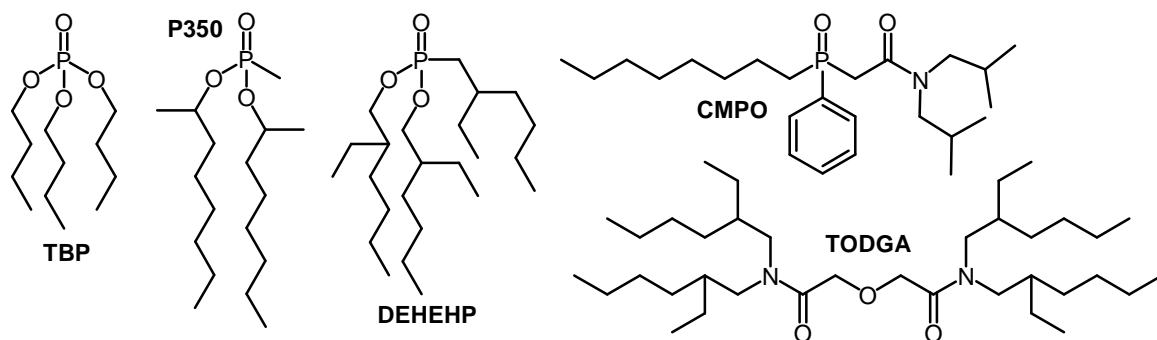


Abbildung 2-10: Prominente Vertreter nichtionischer Extraktoren zur Separation von REE.^[90,130-135]

Auf Grund der Ladungsneutralität extrahieren ungeladene Extraktoren in organischen Lösungsmitteln ausschließlich REE-Ionenpaare (vgl. Abbildung 2-6, oben). Die Selektivität hin zu HREE wird durch die in der Gruppe der REE zunehmende Ladungsdichte verursacht (vgl. Abschnitt 2.1). Grundsätzlich unterscheiden sich alle Alkylphosphate und deren Derivate kaum in ihrem Extraktionsverhalten, ihre strukturellen Unterschiede sind lediglich von patentrechtlicher Relevanz.

Wie die meisten neutralen Extraktoren weist Tributylphosphat (TBP) überwiegend eine Selektivität hin zu HREE auf und extrahiert am selektivsten aus salpetersauren REE-haltigen wässrigen Phasen.^[130,131] Auf Grund der hohen Selektivität ist TBP einer der wenigen neutralen Extraktoren, der zur industriellen REE-Separation genutzt wurde.^[136] Rhone-Poulenc (Frankreich) nutzte mit TBP als Extraktor, um aus Monazit hochreines La, Ce, Pr und Nd zu gewinnen.^[137] In Batch-Prozessen verwendete Thorium Ltd. (Großbritannien) TBP in 2-Phasen-Separationen zur Produktion sortenreiner REE.^[138]

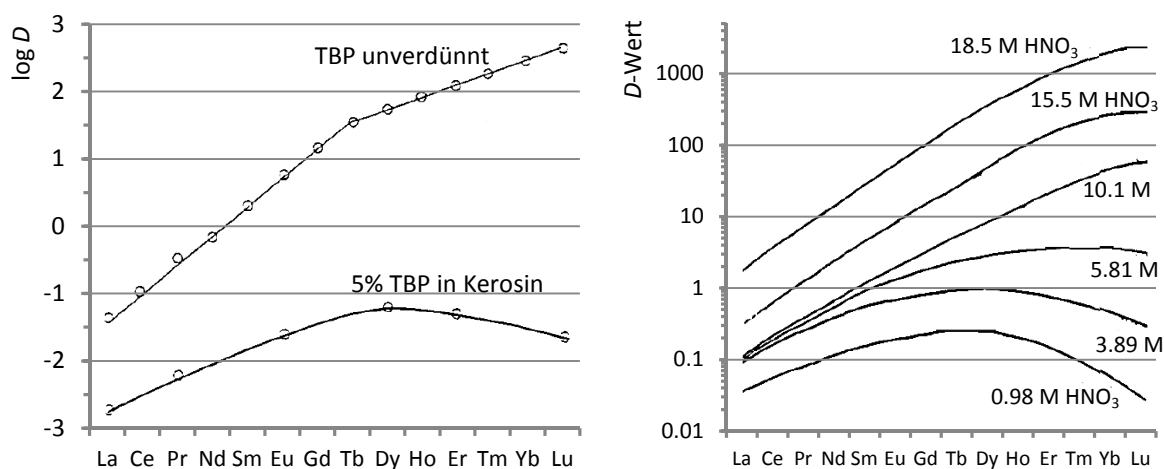


Abbildung 2-11 links: Auftragung der log D -Werte unterschiedlicher TBP-Konzentrationen ($[\text{HNO}_3]$: 15.6 M;^[130] rechts: Abhängigkeit der D -Werte vom pH-Wert der wässrigen Phase.^[139]

Die Selektivität von TBP ist, wie in Abbildung 2-11 rechts gezeigt, stark vom pH-Wert der wässrigen Phase abhängig. Erst bei hohen HNO_3 -Konzentrationen über 10 M wird die hohe Selektivität erreicht, die für einen wirtschaftlichen Trennprozess nötig ist.

N,N,N',N'-Tetraoctyldiglycolamid (TODGA, vgl. Abbildung 2-10) ist ein relativ neuer Vertreter der Klasse der neutralen Extraktoren. Die Selektivität von TODGA hin zu HREE ist stark ausgeprägt (siehe Abbildung 2-12), kommt aber nicht ganz an die Selektivität acider Extraktoren heran. Besonders der geringe Unterschied zwischen den *D*-Werten von HREE ist ungeeignet für einen industriellen Prozess zur Trennung aller REE.

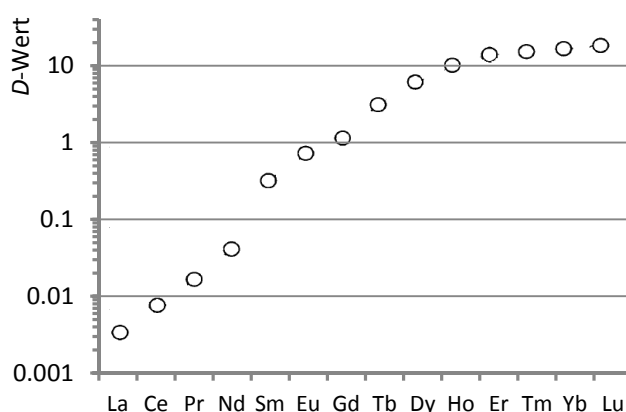


Abbildung 2-12: Logarithmische Auftragung der *D*-Werte von TODGA in *iso*-Octan mit einem Verhältnis von Extraktor zu REE von 500, $[\text{HNO}_3]$: 50 mM.^[134]

Im Vergleich zu den anderen neutralen Extraktoren aus Abbildung 2-10 besteht TODGA lediglich aus den Elementen C, H, N und O und erfüllt damit als einziger phosphatfreier Extraktor die strengen Auflagen für einen nachhaltigen Prozess im Sinne der *Green Chemistry*.

Interessant ist die Abhängigkeit der Extraktionseffizienz von TODGA in Abhängigkeit vom pH-Wert der wässrigen Phase. Wie in Abbildung 2-13 dargestellt, nimmt in *iso*-Octan die Effizienz ab einer HNO_3 -Konzentration von 0.1 M sprunghaft zu. Auffällig dabei ist die

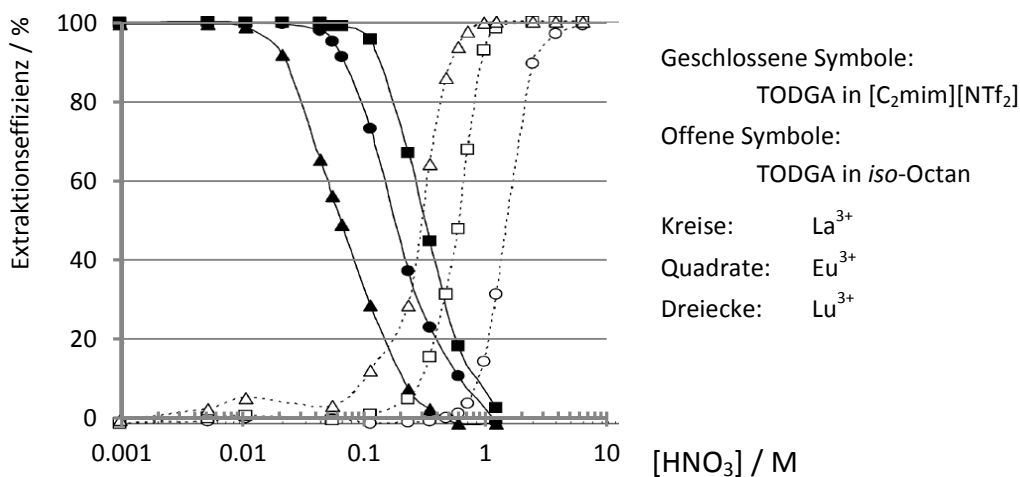


Abbildung 2-13: Abhängigkeit der Extraktionseffizienz von TODGA von der HNO_3 -Konzentration.^[134]

Selektivität hin zu LREE. In $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ hingegen nimmt die Effizienz ab einer HNO_3 -Konzentration von 0.01 M ebenso sprunghaft ab. Dabei wird eine Selektivität hin zu HREE beobachtet.

Dieses Beispiel zeigt, dass die Selektivität und die Effizienz von Extraktoren stark abhängig von den Bedingungen der Extraktion sind und nicht pauschal für einen Extraktor eine Selektivität vorliegt. Daher gestaltet sich auch der Vergleich unterschiedlicher Extraktoren extrem schwierig.

In modernen Separationsprozessen spielen neutrale Extraktoren lediglich eine untergeordnete Rolle als Additiv zur koordinativen Absättigung der extrahierten REE-Verbindungen. Die in Abbildung 2-10 gezeigten Verbindungen dienen heute als Vorlage zur Synthese selektiver ILs (vgl. Abschnitt 2.3.2).

Vergleichbare Strukturmotive beherrschen auch die Gruppe der anionischen oder aciden Extraktoren. Der 2-Ethylhexyl-Rest hat sich als billiger und hydrophober Alkylrest für eine effiziente Extraktion herausgestellt. Zwei dieser C_8 -Bausteine sind ausreichend hydrophob, um das Auswaschen des Extraktors in die wässrige Phase zu unterbinden und zusätzlich den gebildeten REE-Extraktor-Komplex in der organischen Phase zu stabilisieren.

In Abbildung 2-14 ist die Gruppe der Thio- und Sauerstoffsäureester des Phosphors zusammengestellt. Die Strukturen ähneln, wie angesprochen, stark dem Aufbau von Tensiden. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da die Extraktion von polaren Verbindungen in unpolare Lösungsmittel dem Gegenteil der Lösung von Fetten in Wasser entspricht.

Vor allem D2EHPA und PC 88A kommen in industriellen Prozessen zur Anwendung.^[98] Der Vorteil der aciden Extraktoren liegt in ihrer Ambivalenz während der Extraktion: Die Koordination an ein REE ist sowohl als negativ geladener zweizähniger Ligand als auch als einzähniger neutraler Ligand möglich.

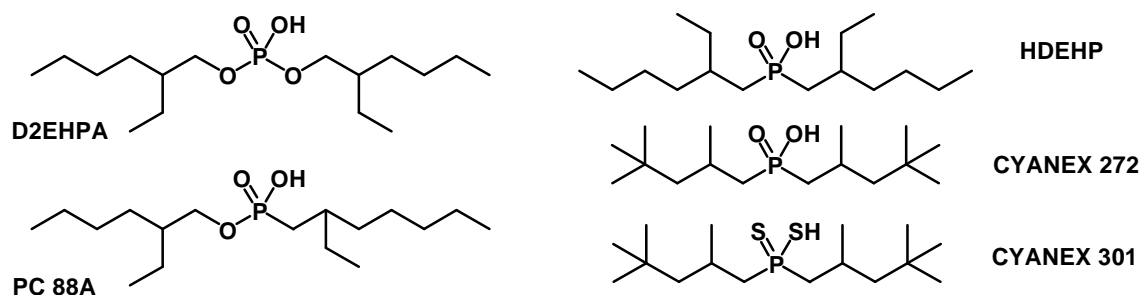


Abbildung 2-14: Strukturen der gängigsten Thio- und Sauerstoffsäureester des Phosphors.

Daher wird eine Extraktion des REE aus der wässrigen Phase ohne REE-Gegenion (A_{REE}^-) ermöglicht. Der Kationenaustausch (vgl. Abbildung 2-6) gilt als vorherrschender Mechanismus der Extraktion. Die koordinative Absättigung der REE kann durch neutrale, einzähnige Liganden realisiert werden.

In Tabelle 2-5 sind die Separationsfaktoren von PC 88A und Di-nonylphenyl-phosphorsäure (DNPPA) aller REE-Kombinationen aufgelistet. Deutlich erkennbar weisen beide Extraktoren eine Selektivität hin zu HREE auf. Welcher der beiden Extraktoren geeignet ist,

hängt von der jeweiligen Anwendung ab. Sollen in einem technischen Prozess lediglich Tm, Yb und Lu von den restlichen REE getrennt und sortenrein separiert werden, so ist DNPPA der geeignete Extraktor. Die Separationsfaktoren $\beta_{Tm/La}$, $\beta_{Yb/La}$ und $\beta_{Lu/La}$ liegen deutlich über den restlichen β -Werten, daher werden diese drei REE besonders selektiv durch DNPPA extrahiert. Ist die vollständige Separation aller REE das Ziel des industriellen Prozesses, sollte PC 88A als Extraktor verwendet werden, da die Unterschiede aller β -Werte untereinander größer sind als bei DNPPA. In der Folge sind benachbarte REE leichter voneinander trennbar.

Tabelle 2-5 oben: Extraktionsfaktortabelle von DNPPA in Petrofin;^[141]

unten: Extraktionsfaktortabelle von PC 88A in Kerosin.^[94]

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.49	2.47	3.83	4.79	5.32	6.76	12.8	19.5	21.3	29.2	63.0	159	362
Ce		1.66	2.57	3.22	2.86	3.63	6.86	10.5	11.4	15.7	33.8	85.3	194
Pr			1.55	1.94	1.72	2.19	4.13	6.32	6.89	9.44	20.4	51.4	117
Nd				1.25	1.39	1.76	3.33	5.10	5.55	7.61	16.4	41.4	94.4
Sm					1.11	1.41	2.66	4.08	4.44	6.09	13.2	33.1	75.6
Eu						1.27	2.40	3.67	4.00	5.48	11.9	29.9	68.1
Gd							1.89	2.89	3.15	4.32	9.33	23.5	53.6
Tb								1.53	1.67	2.28	4.94	12.4	28.4
Dy									1.09	1.49	3.23	8.13	18.5
Ho										1.37	2.96	7.46	17.0
Er											2.16	5.44	12.4
Tm												1.52	5.75
Yb													2.28

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.30	1.42	1.67	3.33	6.52	9.52	22.5	36.4	93.9	117	156	175	199
Ce		1.09	1.28	2.57	5.02	7.36	17.3	28.0	72.3	90.5	120	135	152
Pr			1.17	2.35	4.59	6.72	15.8	64.2	66.0	82.7	110	123	140
Nd				2.00	3.94	5.74	13.5	21.8	56.3	70.5	93.7	105	119
Sm					1.96	2.86	6.74	10.9	28.2	35.3	46.8	52.6	59.5
Eu						1.46	3.45	6.39	14.4	18.0	24.0	26.9	30.4
Gd							2.35	3.81	9.82	12.3	16.3	18.3	20.7
Tb								1.62	4.18	5.23	6.95	7.81	8.83
Dy									2.58	3.23	4.29	4.82	5.45
Ho										1.25	1.66	1.87	2.11
Er											1.33	1.49	1.69
Tm												1.12	1.26
Yb													1.13

Di(2-ethylhexyl)-phosphorsäure (D2EHPA) ist der meistverwendete Extraktor in der Separation von REE. Bereits 1963 entwickelten PIERCE und PECK eine Trennung mit durchschnittlichen Separationsfaktoren benachbarter REE von 2.0.^[140] Die pH-Abhängigkeit des Extraktionsverhaltens von D2EHPA ist deutlich ausgeprägter als beispielweise von TODGA in Abbildung 2-13. Der Verlauf der Effizienzen in Abbildung 2-15 zeigt, dass bereits bei niedrigen HNO_3 -Konzentrationen alle LREE in geringerem Maße extrahiert werden als HREE. Erst bei Säurekonzentration größer 2.5 mol/L werden auch HREE ineffizienter extrahiert.

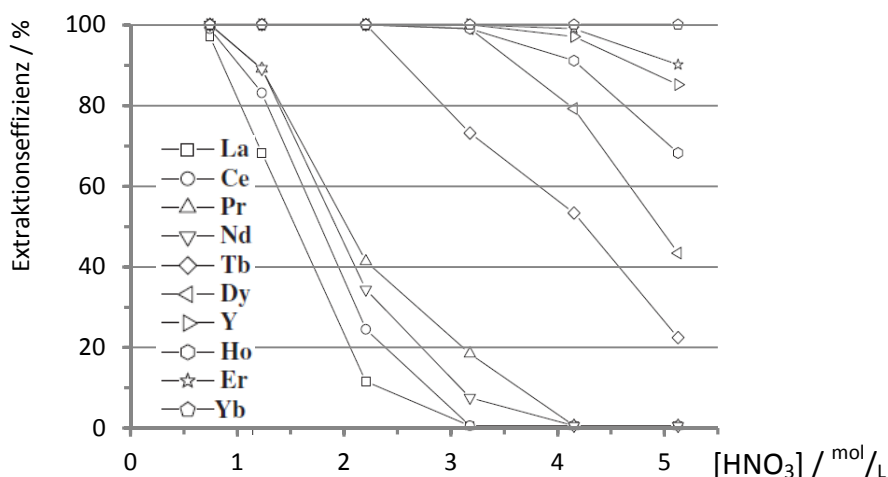


Abbildung 2-15: Einfluss der HNO_3 -Konzentration auf das Extraktionsverhalten von D2EHPA.^[142]

Diese pH-Abhängigkeit der Extraktionseffizienz entspricht einer einstellbaren Selektivität, die für die REE-Separation im industriellen Maßstab genutzt wird: Bei einer HNO_3 -Konzentration von etwa 2 mol/L werden zunächst die LREE von den HREE getrennt. Die Separation der Gruppe der LREE zu sortenreinen REE wird bei einer geringeren Säurekonzentration um 1.5 mol/L durchgeführt, da in diesem pH-Bereich die Selektivitätsunterschiede für LREE besonders groß sind. Die zweite Gruppe der HREE wird bei niedrigeren pH-Werten der wässrigen Phase weiter aufgetrennt. Zunächst werden bei einer HNO_3 -Konzentration von 2.5 bis 3.0 mol/L die Elemente Gd und Tb abgetrennt, bevor durch weitere pH-Erniedrigung schrittweise die restlichen HREE sortenrein erhalten werden.^[136,142]

Weitere Vertreter acider Extraktoren sind in Abbildung 2-16 gezeigt. Die bedeutendsten Carbonsäure- und Diketonderivate sind CA-12, CA-100 und Htta.

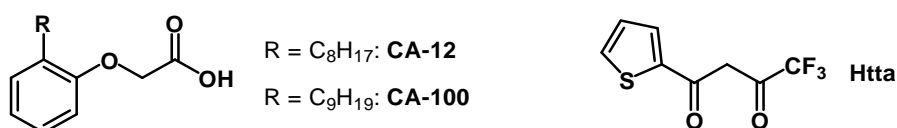


Abbildung 2-16: Acide Extraktoren der Carbonsäure- und Diketonderivate.

In der Hoffnung, die Selektivitäten der Extraktoren weiter steigern zu können, werden zusätzlich zu den reinen Extraktoren Mischungen aus zwei oder mehreren Extraktoren getestet. Zwar kann durch die Mischung zweier Extraktoren häufig die Extraktionseffizienz gegenüber den einzelnen Extraktoren gesteigert werden. Weisen die gemischten Extraktoren jedoch im Einzelexperiment unterschiedliche Selektivitäten hin zu LREE und HREE auf, kommt es zu einer Überlagerung beider Einzelselektivitäten, wie in Abbildung 2-17 gezeigt. Die Folge ist eine deutlich verminderte Selektivität des Extraktorgemisches.

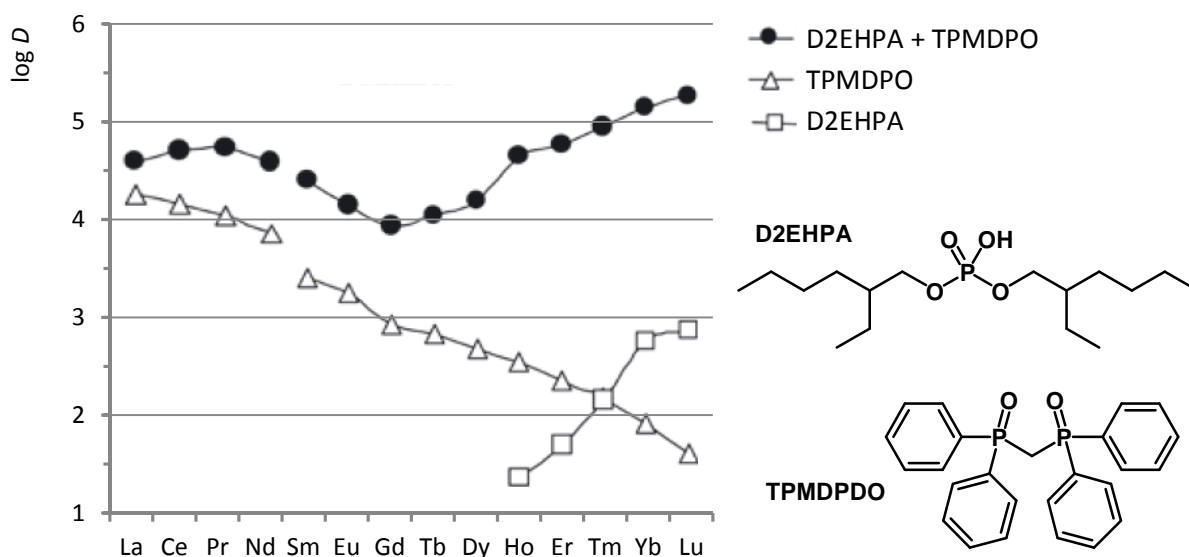


Abbildung 2-17: Auswirkung auf die Selektivität bei der Mischung zweier Extraktoren.^[143]

Eine vergleichbare Aussage über die Effizienz und Selektivität jedes Extraktors ist nur schwer möglich, da viele Extraktionsexperimente mit stark abweichenden Extraktionsparametern veröffentlicht wurden. Besonders abweichende Lösungsmittel haben offensichtlich einen großen Einfluss auf die Extraktionseffizienz der Extraktoren. So zeigt Dinonylphenyl-phosphorsäure (DNPPA, vgl. Abbildung 2-18) eine stark verbesserte Extraktionseffizienz in stark unpolaren Lösungsmitteln.^[141]

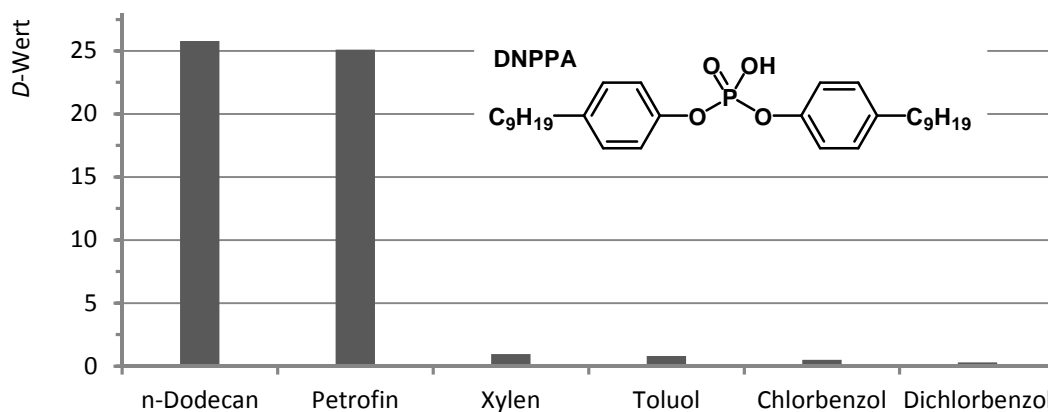


Abbildung 2-18: Abhängigkeit der Extraktionseffizienz von Dy durch DNPPA vom Lösungsmittel.^[141]

Der Vergleich der Extraktoren untereinander wird zusätzlich dadurch erschwert, dass in den meisten Veröffentlichungen lediglich die Separation einiger weniger REE und nicht aller REE untersucht wurde. Qualitativ betrachtet sind die Unterschiede zwischen den in Abbildung 2-14 gezeigten Extraktoren gering. Je nach Bedingungen der Separation variiert die Selektivität.

Die Gruppe der kationischen Extraktoren wird in Abschnitt 2.3 genauer behandelt, da ausschließlich ILs als kationische Extraktoren in Frage kommen.

2.3 Ionische Flüssigkeiten in der 2-Phasen-Extraktion zur Separation von Seltenerdmetallen

In der Separation von REE werden verstärkt ILs als Komponenten erforscht. Dabei kommen ausschließlich hydrophobe ILs zur Anwendung, um den Verlust der IL durch Auswaschen in die wässrige Phase zu verhindern. Hydrophobe ILs werden durch die in Abbildung 2-19 gezeigten Kombinationen von Ionen A, B oder C erhalten. Auf Grund der streng geltenden Elektroneutralität ist lediglich ein hydrophobes Ion in der IL nötig, um das Auswaschen des anderen hydrophileren IL-Ions zu verhindern (vgl. B und C in Abbildung 2-19).

Die in Abschnitt 1.2 beschriebenen Löslichkeitseigenschaften ermöglichen den Einsatz von ILs als Komponenten in der 2-Phasen-Extraktion mit unterschiedlichen Aufgaben in der Separation von REE. Prinzipiell kommen ILs als hydrophobe Lösungsmittel oder Extraktoren zum Einsatz. Die Grenze zwischen beiden Aufgaben ist fließend und nicht eindeutig zu benennen.

2.3.1 Ionische Flüssigkeiten als organische Phase

Als Lösungsmittel einer 2-Phasen-Extraktion wird die Komponente bezeichnet, die den Hauptbestandteil der organischen Phase ausmacht, ungeachtet ihres Einflusses auf die REE-Separation.

Zunächst wurden reine hydrophobe ILs mit fluorierten Anionen und meist $C_x\text{mim}$ -Kationen als organische Phase getestet.^[144] Dies entspricht den beiden Fällen C1 und C2 aus Abbildung 2-19. Als fluorierte Anionen wurden PF_6^- , NTf_2^- und seltener BF_4^- verwendet.^[133,134] Da BF_4^- keine ausreichend hohe Stabilität gegenüber Wasser aufweist,

kommen BF_4^- basierte ILs in der aktuellen Forschung nicht mehr zum Einsatz.^[134] Bereits diese einfachen ILs wie $\text{C}_x\text{mim-NTf}_2$ ^[145] oder $\text{C}_x\text{mim-PF}_6$ ^[133] weisen ohne Zugabe eines Extraktors eine gewisse Selektivität in der Extraktion von REE auf. Dabei wird abhängig von REE-Gegenion der wässrigen Phase (A_{REE}^-) und vom hydrophoben Charakter des IL-Kations das REE als Ionenpaar (Fall C1) oder durch einen Austausch der beteiligten Kationen (Fall C2) in die organische Phase extrahiert.^[133]

	Kation	Anion	
A	hydrophob	hydrophob	Ionenpaar-Austauschmechanismus
B	hydrophob	hydrophil	$\text{REE}^{3+} + 3 \text{A}_{\text{REE}}^- + x \text{Kat}_{\text{IL}}^+ + x \text{A}_{\text{IL}}^- \rightleftharpoons [\text{REE}(\text{A}_{\text{REE}})_3(\text{A}_{\text{IL}})_x(\text{Kat}_{\text{IL}})_x]$
C1	hydrophil	hydrophob nicht koordinierend
C2	hydrophil	hydrophob schwach koordinierend	Ionenpaar- und/oder Kationen-Austauschmechanismus
		
			Kationen-Austauschmechanismus
C3	hydrophil	hydrophob koordinierend	$\text{REE}^{3+} + 3 \text{A}_{\text{REE}}^- + x \text{Kat}_{\text{IL}}^+ + x \text{A}_{\text{IL}}^- \rightleftharpoons [\text{REE}(\text{A}_{\text{IL}})_x]^{3-x} + x \text{Kat}_{\text{IL}}^+ + 3 \text{A}_{\text{REE}}^-$

Abbildung 2-19: Extraktionsmechanismen bei der Verwendung hydrophober ILs ohne zusätzliche Extraktoren. Blau: Komponenten in der wässrigen Phase, rot: Komponenten in der organischen Phase; im Gleichgewicht links ist der Zustand vor und rechts nach der Extraktion gezeigt.

Eine strikte Trennung beider Extraktionsmechanismen ist nicht möglich, da besonders ILs mit schwach koordinierenden Anionen wie NTf_2^- mehrere Extraktionsmechanismen gleichzeitig ermöglichen (Fall C2). Auf Grund der schwach koordinierenden Eigenschaften der Sulfurylgruppen weisen ILs mit NTf_2^- -Anion eine etwas erhöhte Extraktionseffizienz gegenüber ILs mit PF_6^- -Anion auf.^[146]

Die Selektivitäten reiner NTf_2^- oder PF_6^- basierter ILs sind für eine technische Anwendung unbrauchbar. Daher wurden zusätzlich molekulare Extraktoren aus der REE-Separation (vgl. Abschnitt 2.2.1) in den ILs gelöst, um die Selektivität zu steigern.^[134,147-149] In den meisten Fällen übertrifft die Selektivität der Extraktoren, gelöst in ILs, die Selektivität der Extraktoren in organischen Lösungsmitteln, wie an beiden Beispielen aus Abbildung 2-20 erkennbar ist. Verantwortlich dafür ist die Erweiterung des Extraktionsmechanismus auf den Kationenaustausch durch die Zugabe der IL.

In Abbildung 2-20 wird verdeutlicht, dass der Wechsel des Extraktionsmechanismus hin zum Kationenaustausch durch die Verwendung einer IL an Stelle eines Lösungsmittels auch die Effizienz des Extraktors erheblich steigern kann. Daher nimmt die Effizienz mit zunehmend hydrophilem Charakter des IL-Kations stark zu.^[145] Der beste Kompromiss aus Effizienz und Selektivität wird in beiden Fällen mit dem C_8mim -Kation erreicht.

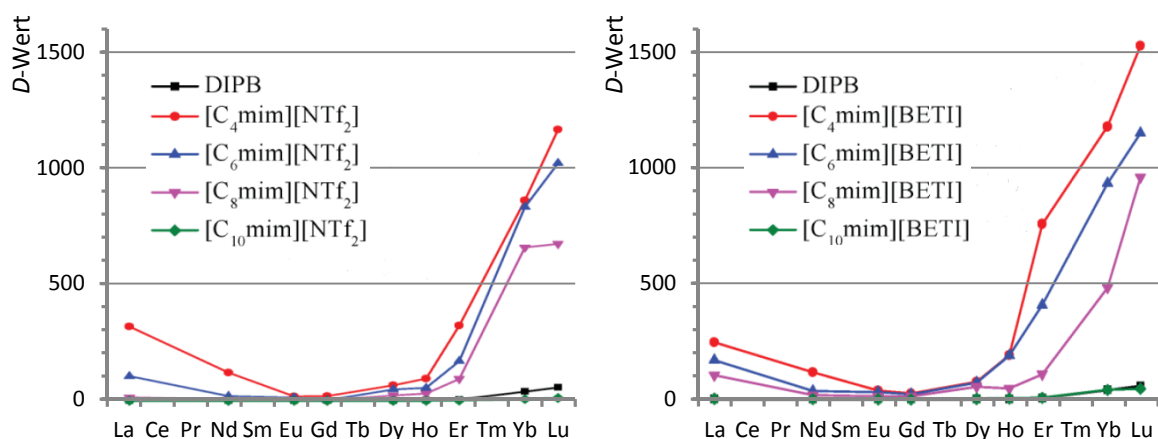


Abbildung 2-20: Einfluss der Alkylkette von C_xmim-Kationen auf das Extraktionsverhalten von D2EHPA, gelöst in [C_xmim][NTf₂] (links) und in [C_xmim][BETI] (rechts).
DIPB: Di-*iso*-propylbenzol, [BETI]⁺: [N(SO₂C₂F₅)₂]⁺.^[145]

In einigen Fällen kann durch die Verwendung einer IL als Lösungsmittel die Selektivität eines Extraktors umgepolt werden. Wie in Abbildung 2-21 dargestellt, weist TODGA (vgl. Abbildung 2-10) in *iso*-Octan eine starke Selektivität hin zu HREE und in [C₂mim][NTf₂] eine umgekehrte, schwächere Selektivität hin zu LREE auf.^[134] Die Effizienz nimmt, wie in den

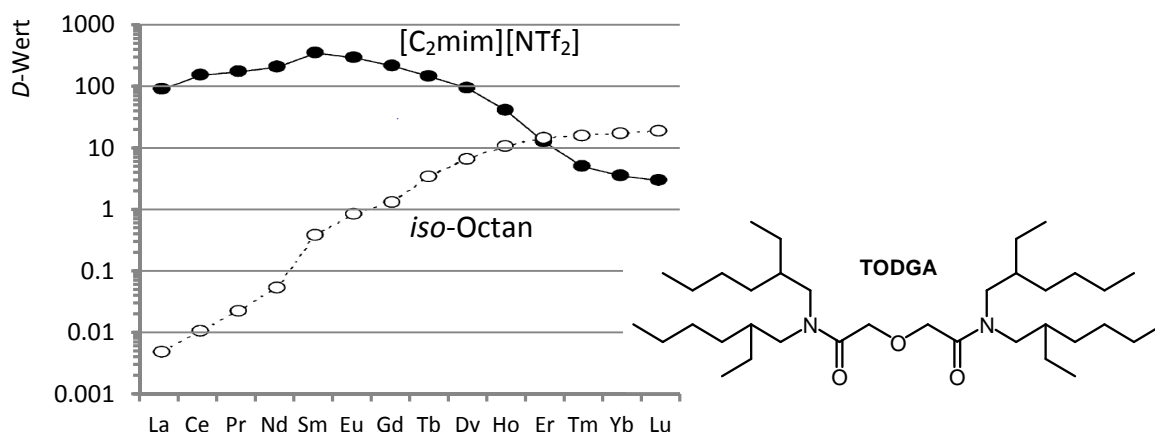


Abbildung 2-21: Selektivität von TODGA gegenüber REE in Abhängigkeit der Lösungsmittel *iso*-Octan und [C₂mim][NTf₂] bei vergleichbaren Extraktionsbedingungen.^[134]

Beispielen aus Abbildung 2-20 gezeigt, durch Verwendung einer IL als organische Phase deutlich gegenüber dem organischen Lösungsmittel zu.

Dieser Einfluss auf das Extraktionsverhalten von TODGA wird durch die Änderung des Extraktionsmechanismus bedingt: Wie aus Abbildung 2-22 hervorgeht, ist TODGA als neutraler Extraktor in *iso*-Octan lediglich in der Lage REE-Ionenpaare in die organische Phase zu extrahieren, während durch [C₂mim][NTf₂] als Lösungsmittel der Kationen-Austauschmechanismus ermöglicht wird.^[134] Der Ausgleich der Ladung des [REE(todga)₃ oder 4]³⁺-Komplexes erfolgt durch die IL-Anionen.

Ionenpaar-Austauschmechanismus



Kationen-Austauschmechanismus

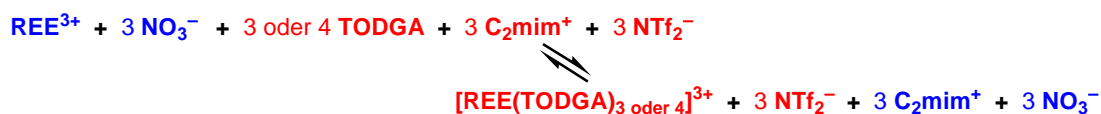


Abbildung 2-22: Auswirkung des Lösungsmittels auf den Extraktionsmechanismus von TODGA.^[134]

Blau: Komponenten in der wässrigen Phase, rot: Komponenten in der organischen Phase;
im Gleichgewicht links ist der Zustand vor und rechts nach der Extraktion gezeigt.

Vor allem Extraktor-ILs, die aus hydrophoben Kationen und Anionen bestehen (Fall A in Abbildung 2-19), weisen in organischen Lösungsmitteln auf Grund des Ionenpaar-Austauschmechanismus eine schlechte Extraktionseffizienz auf. Der Austausch des Lösungsmittels durch eine hydrophobe IL als organische Phase kann ebenfalls einen Wechsel des Austauschmechanismus hin zum Kationenaustausch verursachen, wodurch in dem in Abbildung 2-23 gezeigten Beispiel sowohl die Selektivität als auch die Effizienz von Trioctylmethylammonium-di(2-ethylhexyl)-phosphat ([N₁₈₈₈][P204]) deutlich gesteigert wird.^[150] Auch in diesem Beispiel wird die höchste Selektivität nicht mit kurzkettingen C_xmim-Kationen erzielt, sondern mit dem hydrophoben C₁₀mim-Kation.

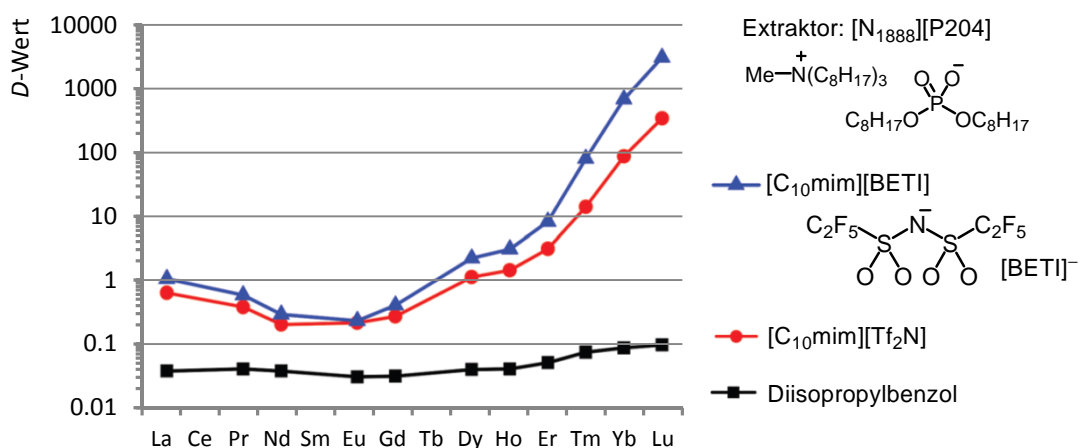


Abbildung 2-23: Einfluss des Lösungsmittels auf die Selektivität und Effizienz von [N₁₈₈₈][P204].^[150]

Ebenfalls als reine organische Phase werden ILs mit hydrophoben Kation und hydrophilem Anion (Fall B, Abbildung 2-19) verwendet. Vor allem Tricaprylmethylammonium-nitrat, bekannt als Aliquat 336[®] ([A336][NO₃]), galt lange als vielversprechende IL in der REE-Separation. Bereits in den frühen 1960er Jahren wurde [A336][NO₃] zur Metallextraktion aus abgebrannten Kernbrennstäben getestet.^[151] Neben der NO₃⁻ basierten IL wurde ebenfalls die Separation von REE durch [A336][SCN] untersucht.^[152] Die Besonderheit von [A336]⁺ basierten ILs besteht in deren Löslichkeit in unterschiedlichen Medien. Mit den gängigen IL-Anionen aus Abbildung 1-1 sind [A336]⁺ basierte ILs in Aceton, Ethanol, Ethylacetat und Toluol uneingeschränkt löslich.^[153] In Kombination mit

der Unlöslichkeit des $[A336]^+$ -Kations in Wasser stellt dies eine ideale Eigenschaft für die 2-Phasen-Extraktion dar.

Durch Bildung negativ geladener $[REE(NO_3)_x]^{3-x}$ -Komplexe mit $x > 3$ können REE auf Grund der streng geltenden Elektroneutralität durch $[A336]^+$ in die organische Phase extrahiert werden. Formal entspricht dieser Austauschmechanismus der Extraktion von Ionenpaaren (vgl. Abbildung 2-19).^[154] Die höchsten Selektivitäten $[A336]^+$ basierter ILs werden jedoch nicht in reiner IL erhalten. Abhängig vom Lösungsmittel und dem IL-Anion wird für $[A336][NO_3]$ in Petroleum eine Selektivität hin zu LREE und für $[A336][SCN]$ in Xylen eine Selektivität hin zu HREE beobachtet (siehe Abbildung 2-24).^[137] Die Selektivität von $[A336][NO_3]$ ist dabei stark vom pH-Wert und vor allem von der NO_3^- -Konzentration der wässrigen Phase abhängig.^[137] Auch bei $[A336][NO_3]$ kann wie bei NTf_2^- oder PF_6^- basierter ILs die Selektivität der Extraktion durch Zugabe neutraler chelatisierender Liganden gesteigert werden.^[136,155]

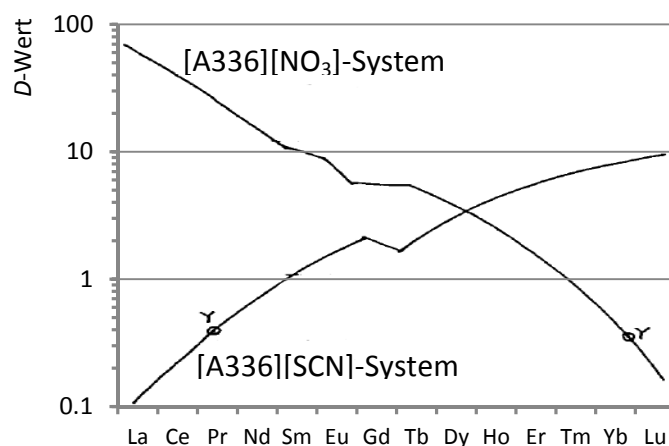


Abbildung 2-24: Einfluss des IL-Anions auf die Selektivität von $[A336]$ basierten ILs in Xylen.^[136]

Diese Beispiele veranschaulichen die Komplexität einer 2-Phasen-Extraktion und zeigen, welchen Einfluss ILs auf den Austauschmechanismus und damit auf die Selektivität eines Extraktors nehmen. Der größte Vorteil von ILs in einer 2-Phasen-Extraktion liegt in der Beeinflussung des Austauschmechanismus. So verändern ILs die Stöchiometrie, Ladung und Struktur des extrahierten REE-Komplexes.^[148] Zusätzlich wird durch die Verwendung einer IL eine größere Bandbreite an Austauschmechanismen ermöglicht.^[144] Da reine ILs im Vergleich zu konventionellen organischen Lösungsmitteln eine deutlich höhere Viskosität aufweisen (vgl. Tabelle 1-1), was den Stofftransport innerhalb der organischen Phase hemmt, ist die Anwendung von ILs als Lösungsmittel eine teure Alternative zu organischen Lösungsmitteln und findet deshalb lediglich in der akademischen Forschung Anwendung.

2.3.2 Ionische Flüssigkeiten als Extraktoren

ILs, die für die REE-Separation als Extraktoren konzipiert wurden, können prinzipiell in zwei Klassen eingeteilt werden, je nachdem, ob die Koordinationsstelle für REE am IL-Kation oder -Anion lokalisiert ist. Diese für eine spezielle Anwendung entwickelten ILs (engl.: *task specific Ionic Liquids*, TSILs) mit der Koordinationsstelle am IL-Kation ähneln strukturell denen neutraler Extraktoren aus Abbildung 2-10. Meist werden fluoridierte Anionen wie PF_6^- oder NTf_2^- verwendet, um der IL den nötigen hydrophoben Charakter zu verleihen (Fall C1 in Abbildung 2-19).^[156] Zwei prominente Struktur motive dieser IL-Klasse sind in Abbildung 2-25 dargestellt.

Diese Extraktorklasse mit der Koordinationsstelle für REE am TSIL-Kation wird meistens in Kombination mit anderen ILs wie $\text{C}_x\text{mim-PF}_6$ oder $-\text{NTf}_2$ als Lösungsmittel verwendet.^[156] Auf Grund der fehlenden negativen Ladung an der Koordinationsstelle weisen TSILs dieser Klasse keine nennenswert hohen Selektivitäten und Effizienzen in der REE-Separation auf.^[135,157] Dies ist wahrscheinlich auch der Grund für die relativ geringe Anzahl dieser ILs in Vergleich zu der TSIL-Klasse, die die Koordinationsstelle am TSIL-Anion trägt.

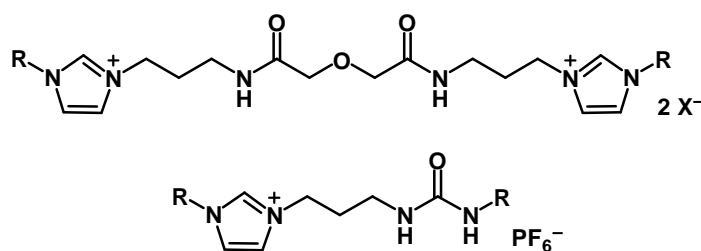


Abbildung 2-25: Prominente Struktur motive von TSILs mit Koordinationsstelle für REE am IL-Kation.
 Oben: Diglycolamid-Derivate mit Alkylimidazolium-Funktionalitäten;^[135] unten: Harnstoff-Derivate.^[157]

Mutmaßlich wurde die Klasse der TSILs mit der Koordinationsstelle für Metallkationen aus patentrechtlichen Gründen entwickelt, um besonders neutrale Extraktoren wie TODGA (vgl. Abbildung 2-10) kopieren zu können. Da besonders TODGA als vielversprechender Extraktor in der Lanthanoid-Actinid-Separation gilt,^[158] wurde die Diglycolamid-Funktionalität durch Verknüpfungen mit Alkylimidazolinen in TSIL-Kationen übertragen. Der Nutzen für die REE-Separation dieser TSIL ist jedoch mehr als zweifelhaft. Wie Abbildung 2-26 zeigt, nehmen Effizienz und Selektivität der Extraktion durch TODGA bei Zugabe der TSIL erheblich ab, unabhängig vom pH-Wert der wässrigen Phase.

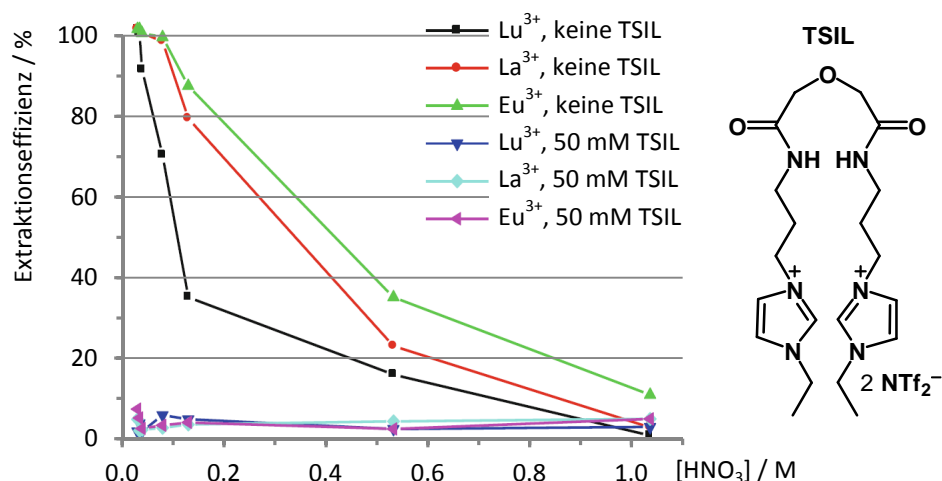


Abbildung 2-26: Abhängigkeit des Extraktionsverhaltens von TODGA in $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ von der Säurekonzentration mit und ohne TSIL.^[135]

Die zweite TSIL-Klasse ähnelt strukturell stark den aciden Extraktoren aus Abbildung 2-14 und Abbildung 2-16 und trägt die Koordinationsstelle für REE am IL-Anion. Hauptsächlich werden hydrophobe IL-Kationen wie $[\text{A336}]^+$ oder Cyphos (Trihexyl(tetrahexyl)-phosphonium-Kation, $[\text{P}_{66614}]^+$) verwendet, um so eine gänzlich in Wasser unlösliche IL zu generieren (Fall A, Abbildung 2-19).

Der Vorteil dieser TSILs, bestehend aus hydrophobem Kation und hydrophoben Anionen, besteht darin, dass keine Komponente der IL während der Extraktion in die wässrige Phase ausgewaschen werden kann.^[159] Besonders für kontinuierliche industrielle Prozesse stellen TSILs daher eine potentielle Alternative zu herkömmlichen Extraktoren dar.

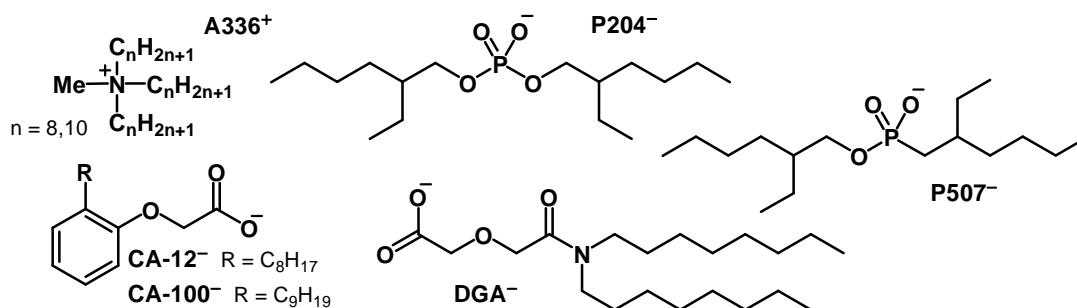


Abbildung 2-27: Strukturen einiger $[\text{A336}]^+$ basierter ILs mit Koordinationsstelle für REE am IL-Anion. $[\text{A336}][\text{P204}]$,^[160,161] $[\text{A336}][\text{P507}]$,^[162] $[\text{A336}][\text{DGA}]$,^[162] $[\text{A336}][\text{CA-12}]$ und $[\text{A336}][\text{CA-100}]$.^[90]

Durch die Verwendung hydrophober IL-Kationen ist der Austauschmechanismus auf die Extraktion von REE-Ionenpaaren beschränkt.^[90,160,162] Folglich werden bei Extraktionen aus wässrigen REE-nitrat-Lösungen in der Regel höhere Effizienzen beobachtet als bei REE-chlorid-Lösungen,^[159,160] wie das Beispiel der Extraktion von Nd durch $[\text{A336}][\text{DGA}]$ in Abbildung 2-28 zeigt.^[162]

Verursacht durch die negative Ladung der Koordinationsstelle des TSIL-Anions wird eine verstärkte Affinität der Koordinationsstelle zu REE beobachtet. Diese verstärkte ionische

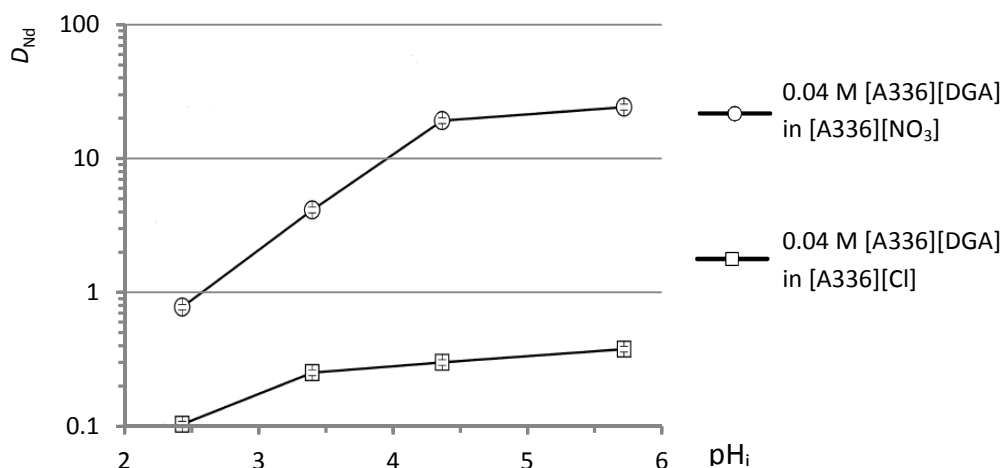


Abbildung 2-28: Abhängigkeit der Extraktionseffizienz vom Extraktionsmedium [A336][NO₃] oder [A336][Cl] und vom pH_i.^[162]

Wechselwirkung zu REE-Kationen wird meist durch höhere Extraktionseffizienzen bei niedrigen molaren Verhältnissen von TSIL zu REE in Vergleich zu neutralen Extraktoren deutlich (vgl. Abbildung 2-29). Gleichzeitig erschwert die starke Wechselwirkung zwischen Extraktor und REE die Rückextraktion aus der organischen in eine zweite wässrige Phase.^[147,163] Die erschwerte Rückextraktion gilt daher als größtes Problem bei der Anwendung von stark koordinierenden TSIL-Anionen in der Extraktion von Metall-Kationen.

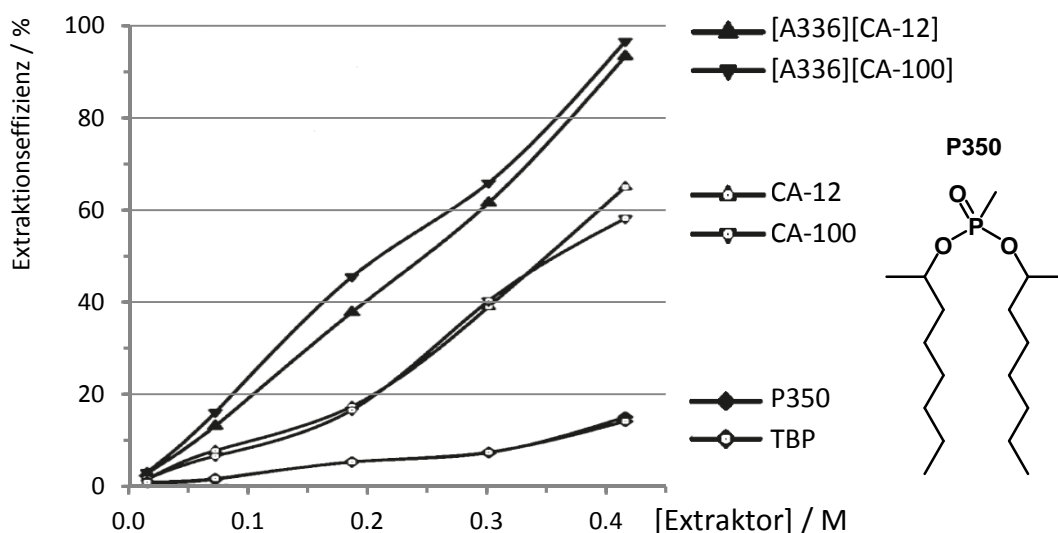


Abbildung 2-29: Effizienz der Extraktion von La³⁺ durch unterschiedliche Extraktoren in Abhängigkeit des molaren Verhältnisses von Extraktor zu La³⁺. TBP: Tributylphosphat.^[90]

Strukturell abgeleitet vom vielversprechenden Extraktor TODGA (siehe Abbildung 2-21) wurde die IL-Klasse der [DGA]⁻ basierten TSILs entwickelt. Besonders in [A336][NO₃] als organische Phase weist [A336][DGA] eine recht passable Selektivität in der REE-Extraktion auf. Wie in Abbildung 2-30 deutlich wird, werden durch [A336][DGA] bevorzugt HREE in die organische Phase extrahiert. Dabei geht La³⁺ zu etwa 75% und Er³⁺ zu 99% aus der

2 Separation von Seltenerdmetallen

wässrigen in die organische Phase über. Die hohe Effizienz des Extraktionsexperiments ist wahrscheinlich dem molaren Verhältnis von $[A336][DGA]$ zu REE von 57 geschuldet.^[162]

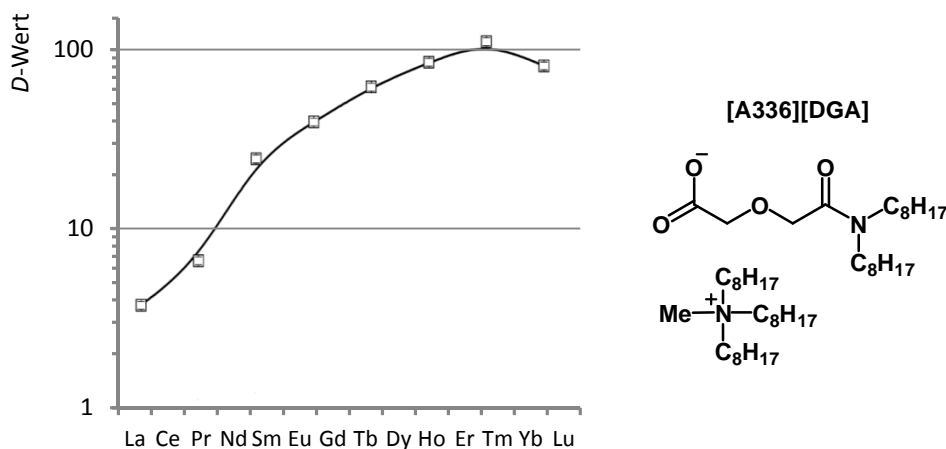


Abbildung 2-30: Selektivität von $[A336][DGA]$ gelöst in $[A336][NO_3]$.

Molares Verhältnis von $[A336][DGA]$ zu REE: 57, pH_i : 4.2.^[162]

Die Zunahme der Extraktionseffizienz durch die TSIL $[A336][DGA]$ wird in Abbildung 2-31 deutlich. Im Vergleich zum aciden Extraktor *N,N*-Diocetyl diglycolamid (HDGA) steigert die Zugabe von $[A336][DGA]$ die Extraktionseffizienz von etwa 90 auf über 96%, bei gleichem molaren Verhältnis von Extraktor zu REE. Positiv auf die Effizienz wirkt sich dabei offenbar der Wechsel des Extraktionsmechanismus vom Kationenaustausch für HDGA zur Ionenpaar-Extraktion bei $[A336][DGA]$ aus. Beim Vergleich von $[A336][NO_3]$ mit und ohne $[A336][DGA]$ wird der Einfluss koordinierender Extraktoren besonders deutlich. Das stark koordinierende $[DGA]^-$ -Anion ermöglicht eine mehr als 20% verbesserte Effizienz gegenüber der reinen IL $[A336][NO_3]$.^[162]

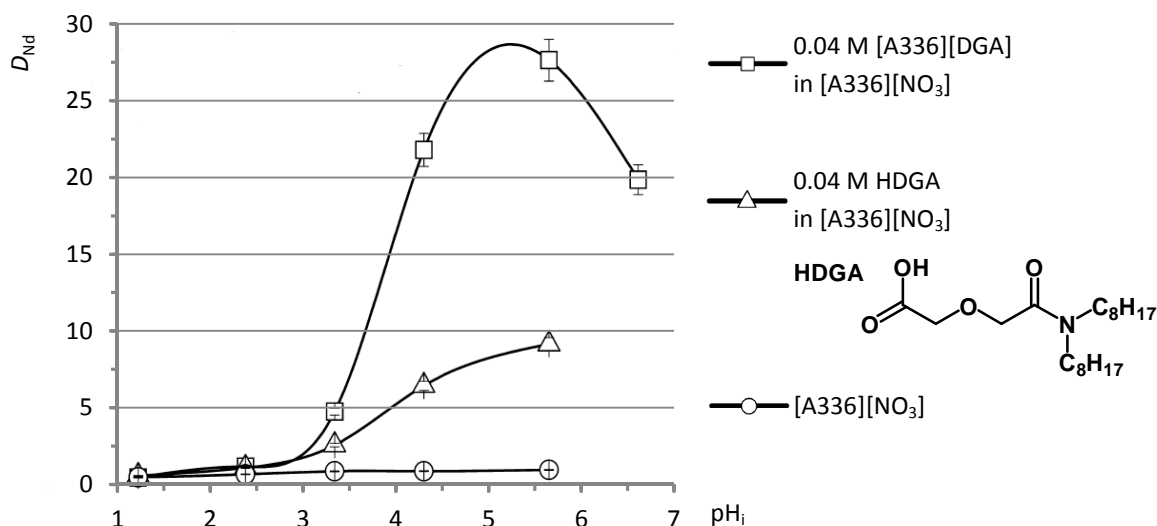


Abbildung 2-31: Steigerung der Effizienz der Extraktion von Nd^{3+} durch unterschiedliche IL basierte Extraktorsysteme mit zunehmendem pH_i .^[162]

Die Experimente aus Abbildung 2-31 zeigen auch, dass ein acider Extraktor, trotz des einfachen Kationenaustausches von 3 Äquivalenten Protonen gegen ein Äquivalent REE, nicht zwangsläufig das gleiche Extraktionsverhalten wie ein entsprechendes IL-Anion aufweist.

Eine weitere große Anionen-Klasse für TSILs stellen Dialkyl-phosphat und -phosphonat Derivate dar. Vor allem die Anionen der aciden Extraktoren D2EHPA und DEHEHP (vgl. Abbildung 2-14), $[P204]^-$ und $[P507]^-$ weisen in Kombination mit hydrophoben Kationen wie $[A336]^+$ gute Selektivitäten in der REE-Separation auf. Der Trend der Selektivität hin zu HREE ist in Abbildung 2-32 klar erkennbar. Da beide TSILs aus Abbildung 2-32 auf die Extraktion von REE-Ionenpaaren angewiesen sind, ist für eine effiziente Extraktion ein relativ hohes molares Verhältnis von TSIL zu REE von 13.3 nötig.

Um TSILs aus hydrophoben Kationen und Anionen in hoher Reinheit zu synthetisieren, sind mehrere Reaktionsschritte nötig. Da hydrophobe Kationen wie $[A336]^+$ meist als Chlorid und die Anionen-Präkursoren meist als Säure (HA) verkauft werden, ist die in Abbildung 2-33 gezeigte Syntheseroute entwickelt worden.

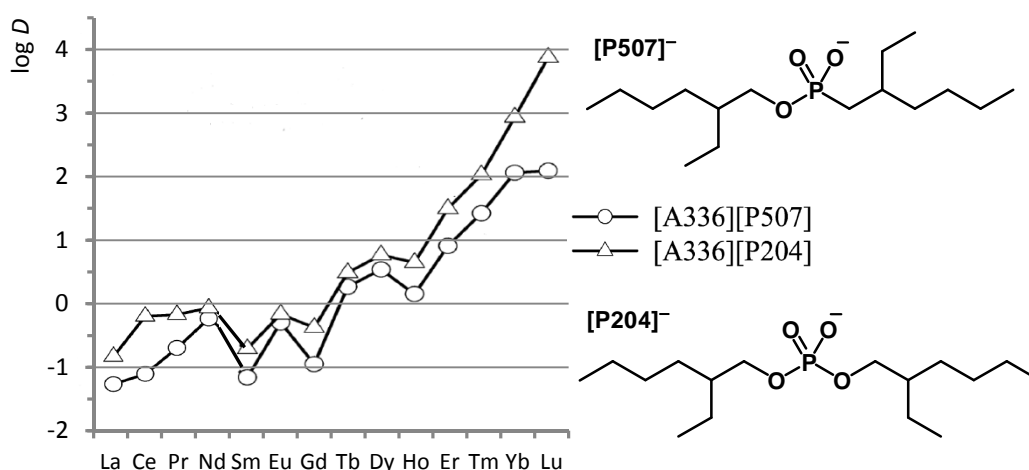


Abbildung 2-32: Selektivitäten von $[A336]^+$ basierten ILs mit hydrophobem, koordinierendem Anion.
 TSILs in Heptan gelöst, Extraktion von REE-chloriden, molares Verhältnis von IL zu REE: 13.3,
 Extraktionsdauer: 60 min (20 °C).^[161]

Der große Vorteil dieser Syntheseroute ist die Fällung von NaCl nach dem Anionenaustausch (a). Das erhaltene Tetraalkylammonium-alkoholat wird in Schritt (b) hydrolysiert, um letzte Verunreinigungen an NaCl herauszuwaschen. Das gereinigte Tetraalkylammonium-hydroxid wird in einer Säure-Base-Reaktion (c) mit dem aciden Anionpräkursor HA umgesetzt. Nach der Trocknung wird die reine TSIL erhalten.^[164]

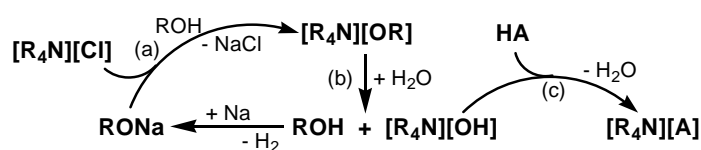


Abbildung 2-33: Syntheseroute zu TSILs mit hydrophobem Kation und Anion.^[164]

Ebenfalls großes Potential als Extraktor in der REE-Separation stellen die Tetraalkyl-malonamid-Derivate ($[MA]^-$) dar. Auf Grund des aciden Protons der zentralen Methylenbrücke weisen auch $[MA]^-$ basierte TSILs eine starke pH-Abhängigkeit ihres Extraktionsverhaltens auf.^[159] Am Beispiel der Extraktion von Eu^{3+} ist dieser Einfluss des pH-Wertes der wässrigen Phase für die Cyphos-TSIL $[P_{66614}][\text{Tetra}(2\text{-ethylhexyl})\text{-malonamid}]$ in Abbildung 2-34 gezeigt. In einem relativ großen Bereich von pH 6 bis pH 3 wird Eu^{3+} nahezu quantitativ durch $[P_{66614}][MA]$ in die organische Phase, bestehend aus $[P_{66614}][NO_3]$, extrahiert. Bei weiterer Abnahme des pH-Wertes bricht die Effizienz von $[P_{66614}][MA]$ jedoch auf unter 10% ein. Dieser Einbruch der Effizienz ist durch die vermehrte Extraktion von Protonen in die $[P_{66614}][NO_3]$ Phase zu erklären.^[159]

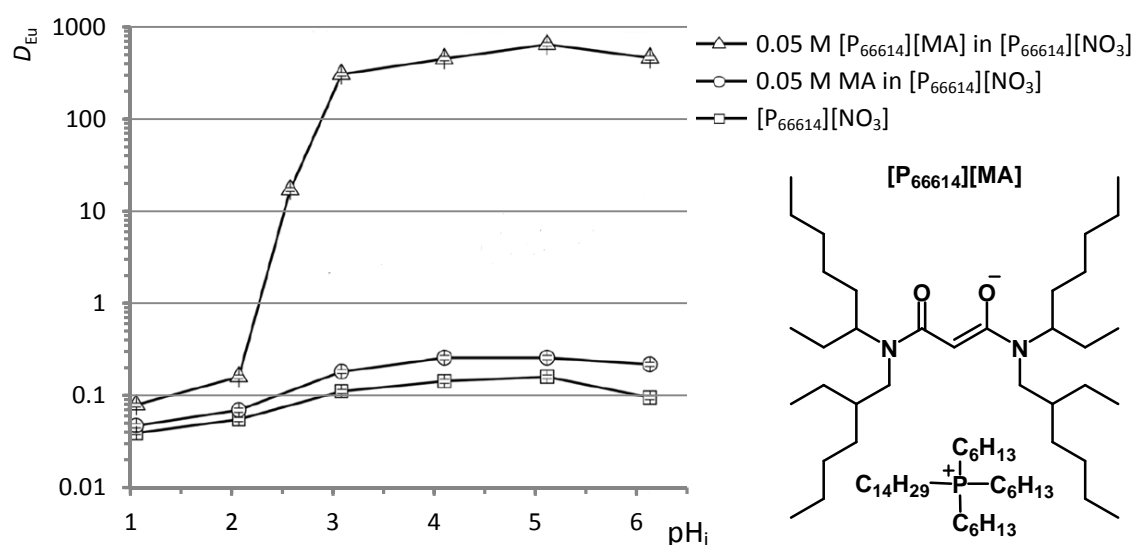


Abbildung 2-34: pH-Abhängigkeit der Extraktionseffizienz von Eu^{3+} von Tetraalkyl-malonamid basierten Extraktorsystemen. Molares Verhältnis von Extraktor zu Eu^{3+} : 83.3, Extraktionsdauer: 60 min (20 °C).^[159]

Besonders einfach ist die Synthese von Di- und Trialkylammonium basierten TSILs mit koordinierenden Anionen. Dazu wird der acide Anionpräkursor mit dem entsprechenden Di- oder Trialkylamin in einer Säure-Base-Reaktion neutralisiert. Auf diese Weise kann die hoch selektive und gleichzeitig effiziente TSIL Di-*n*-octylammonium-di(2-ethylhexyl)-phosphat ($[H_2N(n\text{-octyl})_2][P204]$) erhalten werden. Die bemerkenswerten *D*-Werte dieser TSIL sind in Abbildung 2-35 aufgetragen. Erstaunlich ist ebenfalls, dass die TSIL $[HN(n\text{-octyl})_3][P204]$ mit drei Octylresten mehr bei gleichem molarem Verhältnis von TSIL zu REE eine vergleichbare Selektivität zu $[H_2N(n\text{-octyl})_2][P204]$ bei deutlich erhöhter Effizienz aufweist.^[165]

Bei der logarithmischen Auftragung der *D*-Werte ist jedoch zu berücksichtigen, dass ein *D*-Wert von 100 (bzw. ein log *D*-Wert von 2 bei nichtlogarithmischer Auftragung) bereits einer Extraktion mit über 99%iger Effizienz entspricht. Die Steigerung des *D*-Wertes auf 1000 (bzw. auf 3 bei nichtlogarithmischer Auftragung) entspricht bereits einer Extraktionseffizienz von 99.9%. Daher stellt die Extraktion von $[HN(n\text{-octyl})_3][P204]$ in

Abbildung 2-35 eher eine quantitativen Extraktion statt eine selektiven Separation von REE dar.

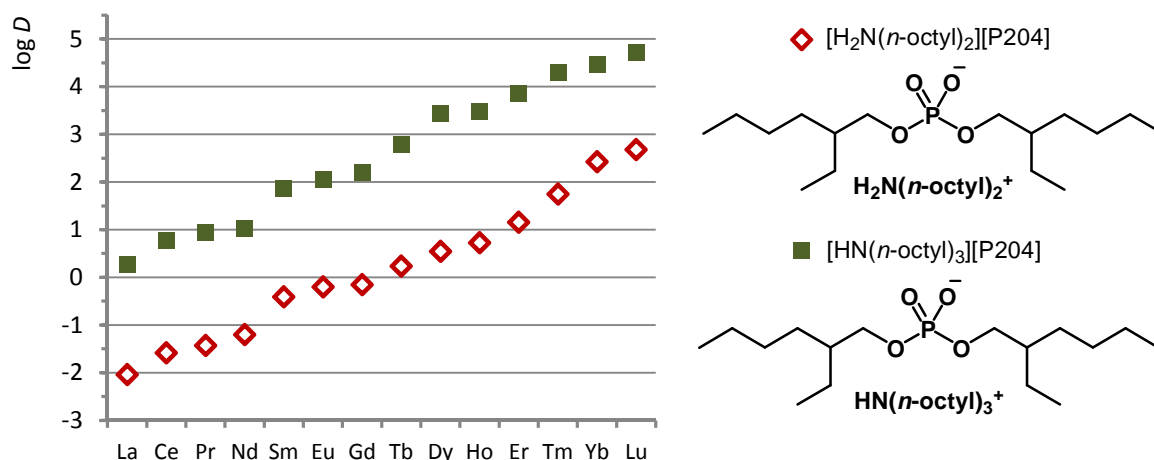


Abbildung 2-35: Auftragung der $\log D$ -Werte von $[P204]^-$ basierten ILs.^[165]

Lösungsmittel: Toluol, Molverhältnis von IL : REE: 300, Extraktionsdauer: 10 min (25 °C).

Interessant bei dieser TSIL-Klasse ist der vorgeschlagene Extraktionsmechanismus. Wie in Abbildung 2-36 beschrieben, entspricht der Mechanismus formal der Extraktion von Ionenpaaren. Beide Ionen aus der wässrigen Phase werden jedoch in unterschiedlichen Verbindungen in die organische Phase extrahiert. So bildet das TSIL-Anion den $[REE(P204)_3]$ -Komplex, während drei Äquivalente des Chlorid-Ions als $[H_{4-x}NR_x][Cl]$ in der organischen Phase gelöst werden.^[165] Sollte dieser Mechanismus zutreffen, würde keine Komponente der TSIL während des Extraktionsprozesses in die wässrige Phase ausgewaschen werden. Da jedoch Didecyltrimethylammonium-chlorid in Wasser löslich ist,^[166] ist davon auszugehen, dass auch $[H_2N(n-octyl)_2][Cl]$ zumindest teilweise in die wässrige Phase ausgewaschen wird.



Abbildung 2-36: Vorgeschlagener Extraktionsmechanismus von $[H_{4-x}N(n-octyl)_x][P204]$.^[165]

Blau: Komponenten in der wässrigen Phase, rot: Komponenten in der organischen Phase;
im Gleichgewicht links ist der Zustand vor und rechts nach der Extraktion gezeigt.

Auf Grund der hohen Extraktionseffizienz dieser TSILs können diese nicht als reine Komponente der organischen Phase verwendet werden, da geringste Mengen der TSILs eine Totalextraktion der REE aus der wässrigen Phase verursachen und somit keine Selektivitätsunterschiede zwischen den verschiedenen REE zu beobachten sind. Daher werden z. B. $[A336]^+$ basierte TSILs in $[A336][NO_3]$ ^[162] und $[P_{66614}]^+$ basierte TSILs in $[P_{66614}][NO_3]$ ^[159] gelöst. Dabei werden in der Regel höhere Selektivitäten erreicht als durch das jeweilige TSIL-Anion als acider Extraktor in konventionellen Lösungsmitteln oder durch $[A336][NO_3]$ und $[P_{66614}][NO_3]$ allein.^[159,161] Dieser Synergieeffekt durch Kombination mehrerer Extraktorsysteme soll durch Beimischung neutraler oder acider Extraktoren

zusätzlich zu TSIL und $[A336][NO_3]$ eine erneute Steigerung der Selektivität verursachen.^[90,160]

Auf Grund der teils stark voneinander abweichenden Extraktionsbedingungen, vor allem der molaren Verhältnisse aller beteiligten Reaktanten und der unterschiedlichen Anzahl extrahierter REE, ist ein direkter Vergleich der Selektivitäten und Effizienzen der einzelnen Extraktoren nicht möglich. Die in den Abschnitten 2.2.5, 2.3.1 und 2.3.2 erläuterten Beispiele sollen einen kurzen Einblick ermöglichen. Eine klare Aussage über allgemeingültige Trends oder den selektivsten und effizientesten Extraktor kann im Rahmen dieser Arbeit auf Grund der komplexen Sachlage und umfangreichen Literatur nicht abschließend bearbeitet werden.

3 Motivation und Zielsetzung

Die steigende Nachfrage und die Monopolstellung Chinas auf dem Weltmarkt auf den Verkauf von sortenreinen Seltenerdmetallen (engl.: *rare earth elements*, REE) haben deren Preise gegen Ende 2010 enorm in die Höhen steigen lassen (vgl. Abbildung 3-1). Seither wurden REE-Lagerstätten weltweit reaktiviert, um das chinesische Monopol zu beenden und die Fördermenge zu erhöhen.

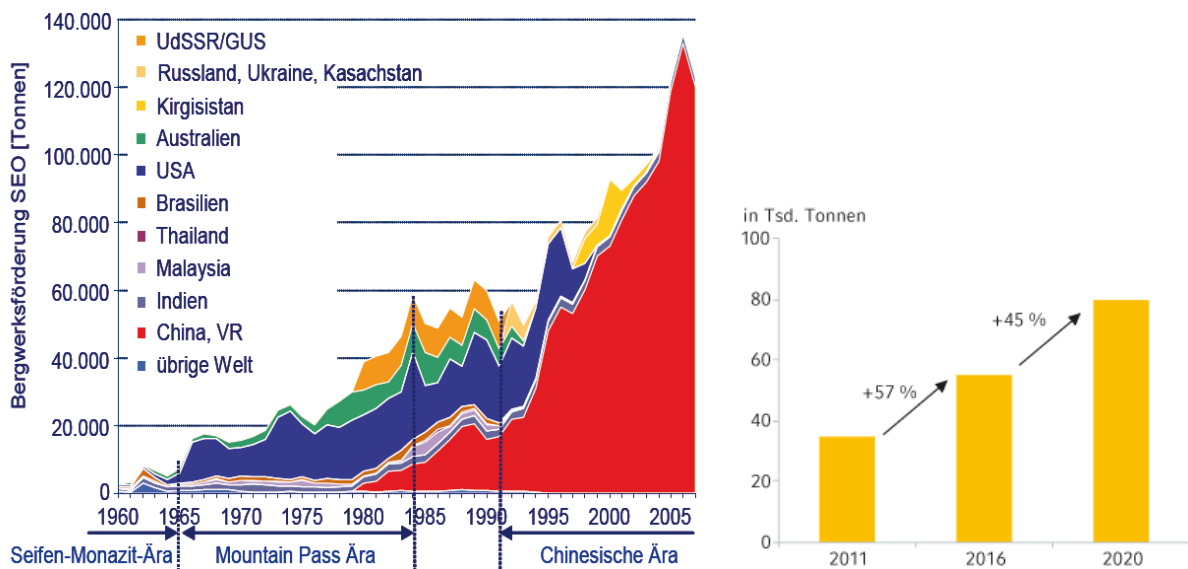


Abbildung 3-1 links: Weltweite Fördermengen von REE-oxiden von 1960 bis 2007;^[167]
rechts: Steigende Nachfrage nach REE-oxiden außerhalb Chinas.^[168]

Diese Maßnahmen stabilisierten die Preise auf einem deutlich niedrigeren Niveau als 2008 bei etwa dem dreifachen Preis von 2006. Trotz der Entspannung auf dem REE-Markt ist eine Weiterentwicklung der REE-Separation nötig, um einen ökonomischen und ökologischen Prozess zur stabilen Versorgung des Weltmarktes zu gewährleisten. Auf Grund der Eigenschaften von REE ist deren Verwendung in weiten Bereichen der Elektroindustrie unumgänglich, was eine stetig steigende Nachfrage generiert.

3 Motivation und Zielsetzung

Tabelle 3-1: Aktuelle Preise einiger REE-oxide. Stand: 8.1.2015.^[169]

REE-oxid	Y ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃
Reinheit in %	99.99	99.0	99.0	99.99	99.99	99.99	99.5
Preis in €/kg	9.70	80.20	57.80	480.30	4.10	647.80	375.50

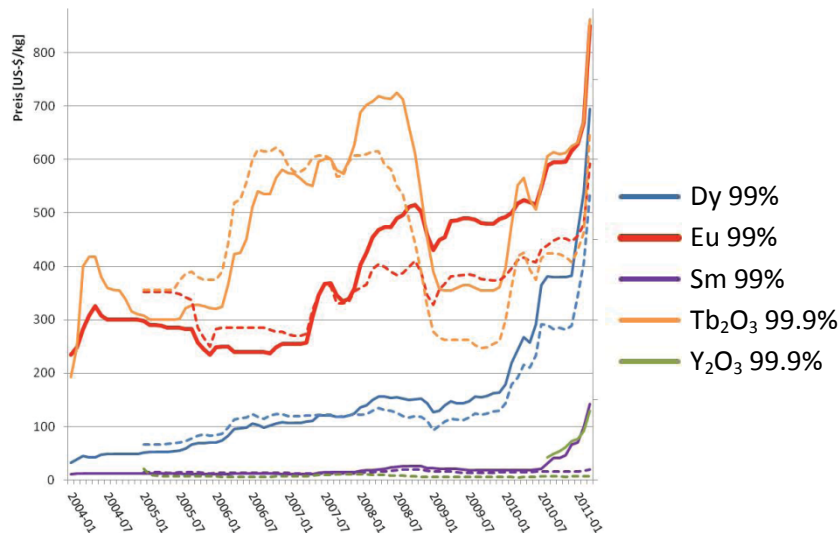


Abbildung 3-2: Preisentwicklung einiger REE-oxide und -Metalle von 2004 bis 2012.^[170]
Die gestrichelten Linien entsprechen dem Preis in Yuan/kg*.

Die aktuellen Preise für REE-oxide schwanken stark und sind dabei abhängig von der Nachfrage und von der Produktionsmenge. So werden derzeit REE-Lagerstätten weltweit reaktiviert, um die Produktion außerhalb Chinas zu steigern (vgl. Tabelle 3-2).

Tabelle 3-2: Liste der größten Seltenerdmetalle-Abbaustätten außerhalb Chinas.^[171]

Ort	Land	Kapazität an REE-Oxiden in t		
		2010	2011-2013	Ziel 2015
Mount Pass	USA	3000		40000
Kamasurt Mine	Russland	3000-4400		15000
Orissa, Tamil Nadu und Kerala	Indien	100		10000
Mount Weld	Australien		10500	21000
Kazakhstan	Japan		3000	15000
Nolan's Project	Australien		10000	20000
Kvanefjeld*	Grönland			10000

* im Aufbau befindlich.

Die Produktionsmenge und damit auch der Preis eines einzelnen REE-oxids wird entscheidend durch die Häufigkeit des REE in den Lagerstätten bestimmt. Abhängig von

der Lagerstätte kann die Häufigkeit einzelner REE im abgebauten Gestein stark schwanken (vgl. Tabelle 2-2), was Auswirkung auf die Wirtschaftlichkeit des Abbaus hat.

Wie in der Einleitung dargestellt, ist das Potential von Ionischen Flüssigkeiten (engl.: *Ionic Liquids*, ILs) in der REE-Separation auf Grund ihrer außerordentlich guten Eigenschaften sehr groß. Besonders die Möglichkeit der Feinabstimmung auf die herrschenden Extraktionsbedingungen in einem REE-Separationsprozess nährt die Hoffnung, einen effizienten, selektiven und umweltfreundlichen Weg der schwierigen REE-Separation zu entwickeln. Dabei gilt es auch die in Abschnitt 2.3 angesprochenen Hürden zu überwinden und einen ersten Einblick in einen solchen Prozess zu erhalten.

Finanziell unterstützt von der BASF SE sollen im Rahmen dieser Forschungsarbeit neuartige ILs synthetisiert und als Extraktoren in der REE-Separation getestet werden. Der Fokus der Synthese liegt dabei auf Alkyl-oxalat und -oxamat basierten ILs. Ausgehend von Vorarbeiten aus der eigenen Diplomarbeit^[41] ist das Ziel auf diesem Gebiet die Darstellung hydrophober, tensidartiger IL-Anionen, die in der Lage sind, dreiwertige REE-Kationen zu komplexieren. Über eine möglichst ökonomische und ökologische Syntheseroute soll eine Bandbreite an ILs mit unterschiedlichen Anionen-Kationen-Kombinationen hergestellt und diese auf ihre Löslichkeitseigenschaften hin untersucht werden.

Dieser Pool an ILs soll im zweiten Teil dieser Forschungsarbeit in der Separation von REE getestet werden. Ziel ist dabei die Entwicklung eines neuartigen Extraktionsprozesses, losgelöst von den in Abschnitt 2.2 vorgestellten etablierten Separationstechniken. Systematisch sollen alle relevanten Extraktionsparameter auf ihren Einfluss auf die Selektivität und Effizienz der Extraktion aller 14 REE untersucht werden. Durch Optimierung der einzelnen Extraktionsparameter soll ein Synergieeffekt bezüglich der Selektivität der Extraktion sichtbar gemacht werden.

Neben der Extraktion von REE in eine organische Phase soll auch die Fällung als REE-carbonate oder -oxalate aus der organischen Phase und die Rückextraktion in eine zweite wässrige Phase erprobt werden. Die schwierige Rückextraktion von REE aus IL-Phasen gilt als einer der größten Nachteile von ILs in der REE-Separation und stellt eine große Herausforderung dar.

4 Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Forschungsarbeit erzielten Ergebnisse vorgestellt und untereinander sowie mit dem Kenntnisstand in der Literatur verglichen. Die Präsentation der Experimente und der daraus gewonnenen Erkenntnisse beginnt mit der Synthese der Ionischen Flüssigkeiten (engl.: *Ionic Liquid*, IL) und dem Überblick über die Eigenschaften dieser ILs. In den beiden folgenden Abschnitten 4.4 und 4.5 sind die ersten Extraktionsversuche von Seltenerdmetallen (engl.: *rare earth element*, REE, La bis Lu mit Ausnahme von Pm) durch die eigens synthetisierten ILs zusammengefasst. Durch diese Extraktionen konnten die ersten Einblicke in die Technik der 2-Phasen-Extraktion erhalten werden. Auch erste Hinweise auf den Mechanismus und auf den Einfluss einzelner Parameter auf die Effizienz wurden in diesen Tests gewonnen. Die systematische Untersuchung der REE-Separation wird in Abschnitt 4.7 ausführlich besprochen. Neben der Synthese der ILs stellen die Versuchsreihen zur Klärung der Einflüsse einzelner Extraktionsparameter auf Effizienz und Selektivität den Hauptteil dieser Arbeit dar. Ziel dieser Versuchsreihen war die Optimierung der Parameter zur Maximierung der Effizienz. Die selektivste Extraktion durch die Optimierung der Parameter wird in Abschnitt 4.7.10 mit aus der Literatur bekannten REE-Separationen verglichen. Im Anschluss wird die Entwicklung effizienter und selektiver Rückextraktionen aufgezeigt. Abgeschlossen wird die Vorstellung der Ergebnisse mit einer Diskussion des Mechanismus der Extraktion von REE durch die verwendeten ILs in Abschnitt 4.10.

4.1 Synthese der Ionischen Flüssigkeiten

Angelehnt an die *Dimethyl-carbonat-Route*^[37,39,40] wurde in der eigenen Diplomarbeit^[41] die Alkylübertragung von Dialkyl-oxalaten auf eine Vielzahl von Kationen-Präkursoren (im weiteren Verlauf als Nukleophile bezeichnet) entwickelt. Es wurde neben der Übertragung einer Methylgruppe auch die Übertragung von Ethyl- und Butylresten auf geeignete Nukleophile versucht.

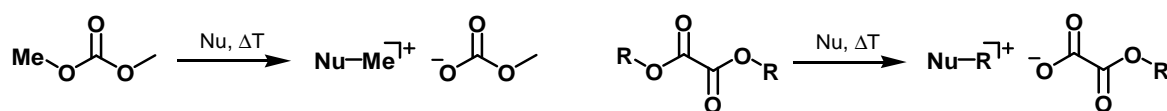


Abbildung 4-1: Zur *Dimethyl-carbonat-Route*^[39] (links) analoge Alkylierung durch Dialkyl-oxalate^[41] (rechts).

Die Übertragung längerer Alkylketten von Dialkyl-oxalat auf Nukleophile, ähnlich wie bei den Dialkyl-carbonaten, ist für technische Anwendungen nicht geeignet. Zwar konnten für Diethyl-oxalat die entsprechenden Ionen des Produktes durch ESI-Massenspektrometrie identifiziert werden, größere Mengen an reinem Produkt zur weiteren Charakterisierung konnten jedoch nicht isoliert werden. Bei längeren Alkylresten konnte keine Reaktion zum gewünschten Produkt nachgewiesen werden.

Da lediglich Dimethyl-oxalat die quantitative Methylierung eines Nukleophils ermöglicht, Methyl-oxalat als IL-Anion aber keinesfalls hydrophob genug ist, um als Extraktor REE aus einer wässrigen in eine organische Phase zu extrahieren, sollte die Übertragung der Methylgruppe von unsymmetrisch substituierten Alkylmethyl-oxalaten auf Nukleophile entwickelt werden. Zur Steigerung des hydrophoben Charakters des IL-Anions sollte die Synthese der Oxalat basierten ILs auf Alkyl-oxamat und Dialkyl-oxamat basierte ILs übertragen werden, da besonders der zusätzliche Alkylrest der Dialkyl-oxamate deren Löslichkeit in Wasser verringert.

4.1.1 Darstellung der Anionenpräkursoren

Zur Darstellung hydrophober ILs wurden nach Literaturvorschriften^[57-60,172] ausgehend von Oxalylchlorid zunächst verschiedene Alkylmethyl-oxalate und -oxamate als Anionenpräkursoren synthetisiert. Wie in Abbildung 4-2 gezeigt, wurde zunächst ein Chlorid des Oxalsäuredichlorids bei tiefen Temperaturen durch eine Methoxy-Funktionalität ersetzt. Im zweiten Schritt erfolgte die Substitution des zweiten Chlorids durch Zugabe eines Alkohols, primären oder sekundären Amins in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase.

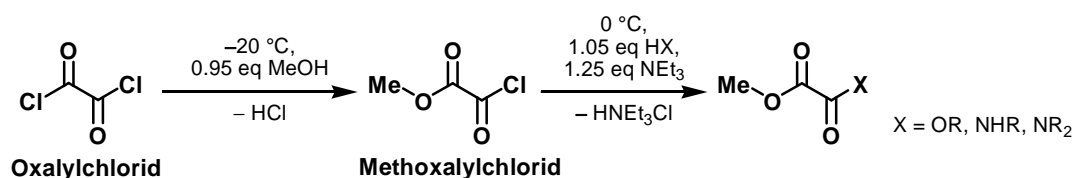


Abbildung 4-2: Syntheseroute zu unsymmetrisch substituierten Alkylmethyl-oxalaten und -oxamaten ausgehend von Oxalylchlorid.^[57]

Die in Abbildung 4-2 gezeigte Syntheseroute ist zwar in der Literatur bekannt, birgt aber einige Probleme in der präparativen Durchführung. Entgegen anders lautender

Empfehlungen in der Literatur kann auf die Destillation des Oxalylchlorids verzichtet werden, da mit einem erheblichen Verlust an Oxalylchlorid gerechnet werden muss. Bis farbloses Oxalylchlorid erhalten werden kann ist aus eigener Erfahrung mit einem Vorlauf von 25 bis 30% zu rechnen. Diese Menge übertrifft jedoch den Anteil der enthaltenen Verunreinigungen im Methoxalylchlorid ohne vorangegangene Destillation des Oxalylchlorids bei weitem. Außerdem kann Methoxalylchlorid, das Produkt der ersten Stufe, destillativ bei 116 °C gereinigt werden. Die Destillation des Methoxalylchlorids ist auf Grund des bei der Reaktion entstehenden Nebenproduktes Dimethyl-oxalat eine präparative Herausforderung, da Dimethyl-oxalat bei Raumtemperatur ein Feststoff mit hoher Neigung zur Sublimation ist. Daher wird Dimethyl-oxalat in der ersten Fraktion der Destillation erhalten, was die Destillationsapparatur im Kühler verstopft und verunreinigt. Aus eigener Erfahrung kann der Anteil an Dimethyl-oxalat im Reaktionsgemisch durch tiefe Temperaturen zwischen –10 und –20 °C und durch langsames Zutropfen einer hochverdünnten Methanol-Lösung deutlich verringert werden. Auf diese Weise kann Methoxalylchlorid in hoher Reinheit mit einer Ausbeute von 93% auch in größeren Mengen synthetisiert werden (vgl. Abschnitt 7.3.1).

In Gegenwart eines leichten Überschusses von Triethylamin als Hilfsbase reagiert in der zweiten Stufe Methoxalylchlorid mit Alkoholen zu Alkylmethyl-oxalaten oder primären bzw. sekundären Aminen zu Alkyl- bzw. Dialkylmethyl-oxamaten. Bei dieser Reaktion ist zwingend auf eine ausreichende Verdünnung der Reaktanten zu achten, da das während der Reaktion ausfallende Triethylammonium-chlorid die Durchmischung des Reaktionsgemisches erschwert. Bricht die Durchmischung zusammen, kann der zugetropfte Alkohol bzw. das Amin nicht sofort abreagieren und sammelt sich als zweite Phase im oberen Bereich der Reaktionsapparatur an. Erfolgt dann plötzlich eine Vermischung der Reaktanten, z. B. durch Schütteln des Reaktionskolbens, kann ein explosionsartiger Reaktionsverlauf meist nicht mehr abgewendet werden.

Eigene Experimente zeigen, dass das Triethylammonium-Salz (Abbildung 4-3 Mitte) vermutlich ein hochreaktives Synthon des Methoxalylchlorids darstellt und in Gegenwart eines Nukleophils sofort mit diesem reagiert. Versuche, das Triethylammonium-Salz durch Zugabe von Triethylamin zu Methoxalylchlorid gezielt herzustellen und an Stelle von Methoxalylchlorid als Ausgangsstoff für die Synthese von Alkyl-oxalaten und -oxamaten zu nutzen, waren nicht erfolgreich.

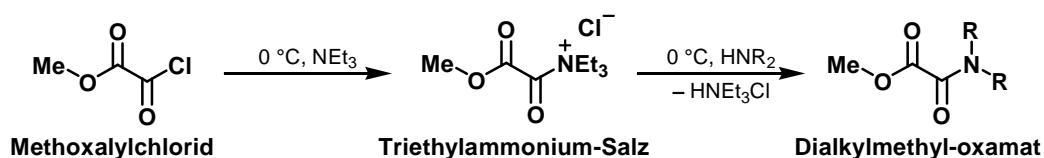


Abbildung 4-3: Synthese von Dialkylmethyl-oxamaten über das Triethylammonium-Salz.

Zwar wurde in verdünnter Lösung kein Niederschlag bei Zugabe von Triethylamin beobachtet, eine rasche Braunfärbung des Reaktionsgemisches deutete jedoch auf

4 Diskussion der Ergebnisse

Nebenreaktionen hin. Daher wurde die Isolierung des Triethylammonium-Salzes als Zwischenprodukt in der Synthese von Alkyl-oxalaten und -oxamaten verworfen und dessen Charakterisierung nicht weiter verfolgt.

Als beste Variante der Mischung aller drei benötigten Reaktanten für den zweiten Syntheseschritt hat sich das Zutropfen einer Lösung bestehend aus Triethylamin und Alkohol bzw. Amin in Ether zu einer gekühlten Lösung von Methoxalylchlorid in Ether herausgestellt. Auf diese Weise kann die Konzentration an reaktivem Triethylammonium-Salz während der gesamten Reaktionsdauer niedrig gehalten werden, was die Bildung möglicher Nebenprodukte unterdrückt. Nebenreaktionen sind besonders bei einer zu hohen Konzentration des Triethylammonium-Salzes bei schneller Zugabe zu beobachten: Besonders die Bildung des symmetrischen Dialkyl-oxalats oder -oxamats bzw. Tetraalkyl-oxamats wird deutlich erhöht. Das bei der Bildung symmetrisch substituierter Oxalate oder Oxamate freiwerdende Methanol ist in der Lage, noch in der Reaktionslösung befindliches Methoxalylchlorid nukleophil anzugreifen und dadurch die Ausbeute des gewünschten Produkts zu mindern.

Die in der Literatur öfters erwähnte nasschemische Aufarbeitung durch mehrfaches Waschen mit 5%iger Schwefelsäure, Wasser und verdünnter Natrium-carbonat-Lösung^[57,59,172] führt zu gelblichen Ölen oder Feststoffen in schlechten Ausbeuten. In dieser Arbeit werden daher reine, farblose Alkylmethyl-oxalate bzw. -oxamate in hohen Ausbeuten durch die Destillation des Reaktionsgemisches ohne vorherige nasschemische Aufarbeitung erhalten und weiter für die Synthese der ILs verwendet.

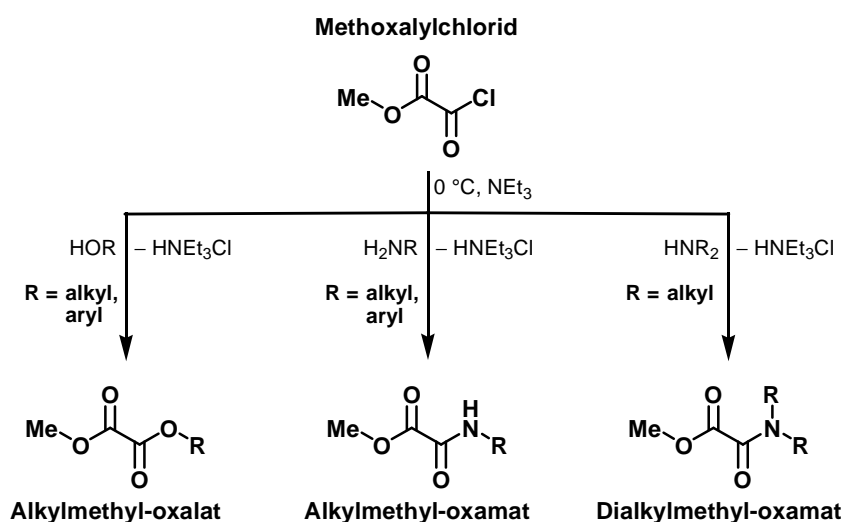


Abbildung 4-4: Durchgeführte Synthesen von Oxalat und Oxamat Derivaten, ausgehend von Methoxalylchlorid.

Zur Darstellung größerer Mengen Alkylmethyl-oxalate bzw. -oxamate wurde eine Eintopfsynthese entwickelt: Ausgehend vom Oxalylchlorid wird erst Methanol zur Darstellung des Methoxalylchlorids zugegeben. Entstehender Chlorwasserstoff entweicht teilweise während der Reaktion über ein STUTZ-Ventil oder wird nach der Reaktion durch

mehrmaliges Anlegen eines Unterdruckes weitestgehend entfernt. Ohne weitere Aufarbeitung wird im nächsten Schritt der Alkohol bzw. das Amin zugegeben. Das Endprodukt kann durch Destillation in hoher Reinheit und sehr guter Ausbeute isoliert werden.

Die in diesem Abschnitt vorgestellte Syntheseroute von Alkylmethyl-oxalaten und -oxamaten ausgehend vom Oxalylchlorid eignet sich hervorragend für die Darstellung einer Vielzahl unterschiedlicher Alkyl-oxalate und -oxamate zu Forschungszwecken, da alle Produkte vom Methoxalylchlorid ausgehend synthetisiert werden können.

Für die Produktion größerer Mengen einer bestimmten IL für einen industriellen Prozess müssen alternative Synthesen entwickelt werden, weil Oxalylchlorid teuer in der Beschaffung ist und aufwendig durch Chlorierung von Oxalsäure mit Phosphor(V)-chlorid hergestellt werden muss. Mögliche andere Syntheserouten werden in Abschnitt 1.1.3 eingehend vorgestellt.

4.1.2 Darstellung der Ionischen Flüssigkeiten

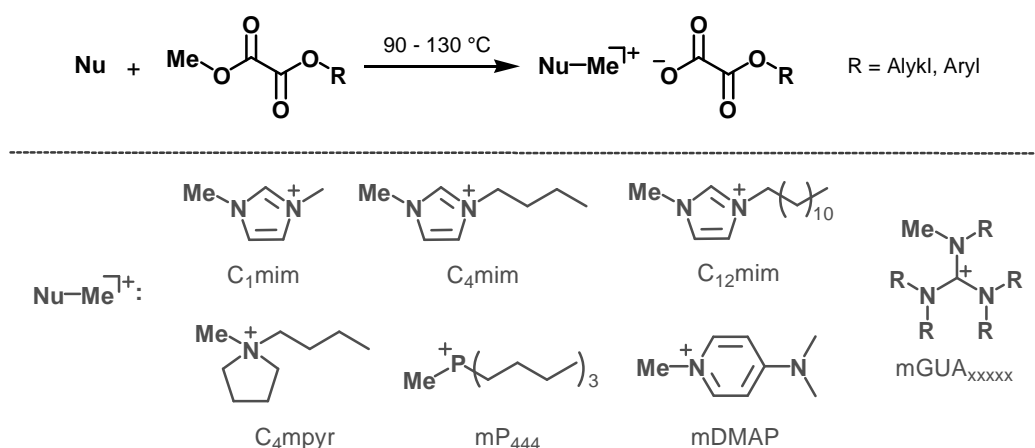
Der finale Schritt zur Synthese von ILs ist die Übertragung der Methylgruppe vom Alkylmethyl-oxalat, -oxamat bzw. Dialkylmethyl-oxamat auf Nukleophile (vgl. Abbildung 4-9). Als Nukleophile wurden 1-Alkylimidazole (C_{xim}), Dimethylaminopyridin (DMAP), Butylpyrrolidin (C_4pyr), Tri-*n*-alkylamine (N_{xxx}), ein Pentaalkyl-guanidin (GUA_{xxxxx}) und Tributylphosphin (P_{444}) eingesetzt. 1,2-Dialkylimidazole wurden aus Kostengründen¹ nicht als potentielle Kationensynthone in Erwägung gezogen und DMAP einzig aus patentrechtlichen Gründen in der Synthese verwendet.

Synthese Alkyl-oxalat basierter Ionischer Flüssigkeiten

In Anlehnung an die Synthese von Methyl-oxalat basierten ILs durch die Reaktion von Dimethyl-oxalat mit einem Nukleophil^[41] gelang erstmals auch die Übertragung der Methylgruppe von Alkylmethyl-oxalaten auf das Nukleophil in einer atomökonomischen Reaktion ab 90 °C (vgl. Abbildung 4-5). Die auf diese Weise erhaltenen Alkyl-oxalat basierten ILs konnten hoch rein isoliert und vollständig charakterisiert werden. Eine genaue Übersicht über die Reaktionsbedingungen der synthetisierten ILs ist in Tabelle 4-1 gegeben.

¹ Preisvergleich bei Sigma-Aldrich: 100 g Imidazol ($\geq 99\%$): 27,20 €, 100 g 2-Methylimidazol (99%): 34,10 €, 100 g Dimethylaminopyridin ($\geq 99\%$): 79,10 €. Stand 20.11.2014

4 Diskussion der Ergebnisse



**Abbildung 4-5 oben: Synthese Alkyl-oxalat basierter ILs;
unten: Übersicht der IL-Kationen dargestellter ILs und deren Abkürzungen.**

Das Schema der Darstellung der ILs in Abbildung 4-5 ist jedoch nicht für alle gezeigten Kationen-Anionen-Kombinationen gültig. Überraschender Weise gelang die Methylierung von C₁₂mim durch Dodecylmethyl-oxalat bei 90 °C, während C₁mim selbst nach Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 110 °C keine Reaktivität gegenüber Dodecylmethyl-oxalat zeigt. Durch (2-Ethylhexyl)methyl-oxalat konnte lediglich P₄₄₄ erfolgreich methyliert werden. Bei Versuchen mit anderen Nukleophilen wie C₄mim, C₄pyr und N₄₄₄ konnten keine Ionen der Produkte per ESI-MS-Analytik nachgewiesen werden. Da ebenfalls keine Reaktion von N₁₂₁₂₁₂ mit Dodecylmethyl-oxalat zum gewünschten Produkt nachgewiesen werden konnte, ist davon auszugehen, dass keine Methylierung von N_{xxx} durch Alkylmethyl-oxalate unter den getesteten Reaktionsbedingungen stattfindet.

Auf Grund der teils stark abweichenden Reaktivitäten von Alkyl-oxalaten gegenüber den unterschiedlichen Nukleophilen müssen die Reaktionsbedingungen im Einzelfall an die Reaktanten angepasst werden, um die gewünschten Produkte in hohen Ausbeuten isolieren zu können.

Beide erhaltenen Kristallstrukturen Methyl-oxalat basierter ILs aus Abbildung 4-6 und Abbildung 4-7 zeigen keine ausgeprägte Wechselwirkung zwischen den Ionen. Strukturbeherrschend sind vielmehr Wasserstoffbrücken zwischen IL-Kationen und den Sauerstoffatomen des IL-Anions. Diese Strukturen zeigen, dass selbst das chelatisierende Alkyl-oxalat-Anion für die Darstellung von ILs und RTILs geeignet ist. Voraussetzung dafür ist eine gute sterische Abschirmung oder Delokalisierung der positiven Ladung des IL-Kations.

Der Vergleich beider Kristallstrukturen in Tabelle 4-2 zeigt eine große Übereinstimmung der Bindungslängen und -winkel im Methyl-oxalat-Anions. Erwartungsgemäß ist die Sauerstoff-Kohlenstoffbindung der Carbonylgruppe der Ester-Funktionalität des Methyl-oxalats die kürzeste Sauerstoff-Kohlenstoffbindung und entspricht mit 1.21 Å einer Sauerstoff-Kohlenstoffdoppelbindung von etwa 1.20 Å.^[89] Mit durchschnittlich 1.23 und 1.25 Å sind beide Sauerstoff-Kohlenstoffbindungen der Säure-Funktionalität des Methyl-

Tabelle 4-1: Zusammenfassung der synthetisierten Alkyl-oxalat basierten ILs.

IL-Anion	IL-Kation	Reaktionsbedingungen		Ausbeute / %
		Dauer / d	Temperatur / °C	
	C ₁ mim	3	90	98
	C ₄ mim	4	90	96
	C ₁₂ mim	2	90	93
	C ₄ mpyr	1	90	95
	mDMAP	1	90	94
	mGUA ₁₁₁₁₄	4	100	98
	mGUA ₄₄₄₄₁	3	100	86
	mGUA ₄₄₄₄₂	3	80	99
	mGUA ₄₄₄₄₄	0.5	130	90
	mP ₄₄₄	2	90	98
	C ₁ mim	3	90	92
	C ₄ mpyr	3	90	92
	mP ₄₄₄	5.4	110	78
	C ₁₂ mim	4	90	69
	C ₄ mpyr	5.4	110	71
	C ₁ mim	5	85	*
	C ₄ mpyr	4	85	*

* Das gewünschte Produkt konnte in der Analytik nachgewiesen werden, eine Reindarstellung gelang jedoch nicht. Die Verunreinigung des Produktes durch Phenylmethyl-oxalat kann wahrscheinlich durch die in Abbildung 4-11 gezeigte Apparatur entfernt werden

oxalat-Anions nicht gleich lang. Damit entsprechen die Sauerstoff-Kohlenstoffbindungen erwartungsgemäß eher einer Doppelbindung als einer Sauerstoff-Kohlenstoff-einfachbindung mit etwa 1.43 Å.^[89] Der geringe Unterschied der Bindungslängen ist vermutlich mit Packungseffekten der Strukturen erklärbar.

Die Bindungslängen der Kohlenstoff-Sauerstoff-Methyl-Gruppe weisen wie erwartet zwei unterschiedlich lange Sauerstoff-Kohlenstoffbindungen auf. Auf Grund der Mesomerie-stabilisierung der Ester-Funktionalität wird die Sauerstoff-Kohlenstoffbindung mit 1.34 Å gegenüber einer Sauerstoff-Kohlenstoffeinfachbindung mit 1.43 Å^[89] verkürzt und gleichzeitig die Bindung zwischen Sauerstoff und Methylgruppe mit 1.46 leicht verlängert.

4 Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 4-2: Vergleich der Bindungslängen und -winkel im Methyl-oxalat-Anion.

Bindung in Å Winkel in °	mDMAP-methyl-oxalat	C ₄ mpyr-methyl-oxalat
	1.2397(16) C(12)-O(14)	1.228(8) C(19)-O(4)
	1.2494(16) C(12)-O(13)	1.248(9) C(19)-O(3)
	1.2118(16) C(11)-O(12)	1.209(5) C(20)-O(2)
	1.3335(17) C(11)-O(11)	1.338(5) C(20)-O(1)
	1.4544(18) C(13)-O(11)	1.459(5) C(21)-O(1)
	1.544(2) C(11)-C(12)	1.537(6) C(19)-C(20)
	128.99(15) O(13)-C(12)-O(14)	130.1(5) O(3)-C(19)-O(4)
	123.15(15) O(11)-C(11)-O(12)	122.4(4) O(2)-C(20)-O(1)
	116.00(11) C(13)-O(11)-C(11)	115.3(3) C(20)-O(1)-C(21)
Diederwinkel	37.6 O(12)-C(11)-C(12)-O(13)	95.8 O(2)-C(20)-C(19)-O(3)

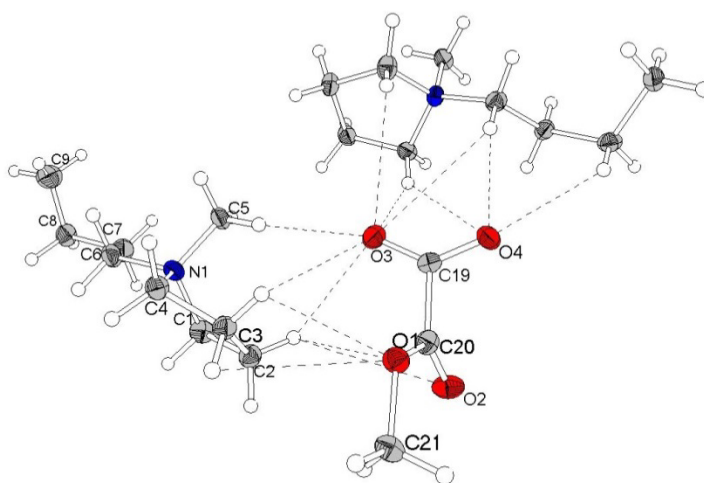


Abbildung 4-6: Kristallstruktur von C₄mpyr-methyl-oxalat. Als gestrichelte Linien wurden Wasserstoffbrücken bis zu einer Länge von 3.3 Å eingezeichnet.

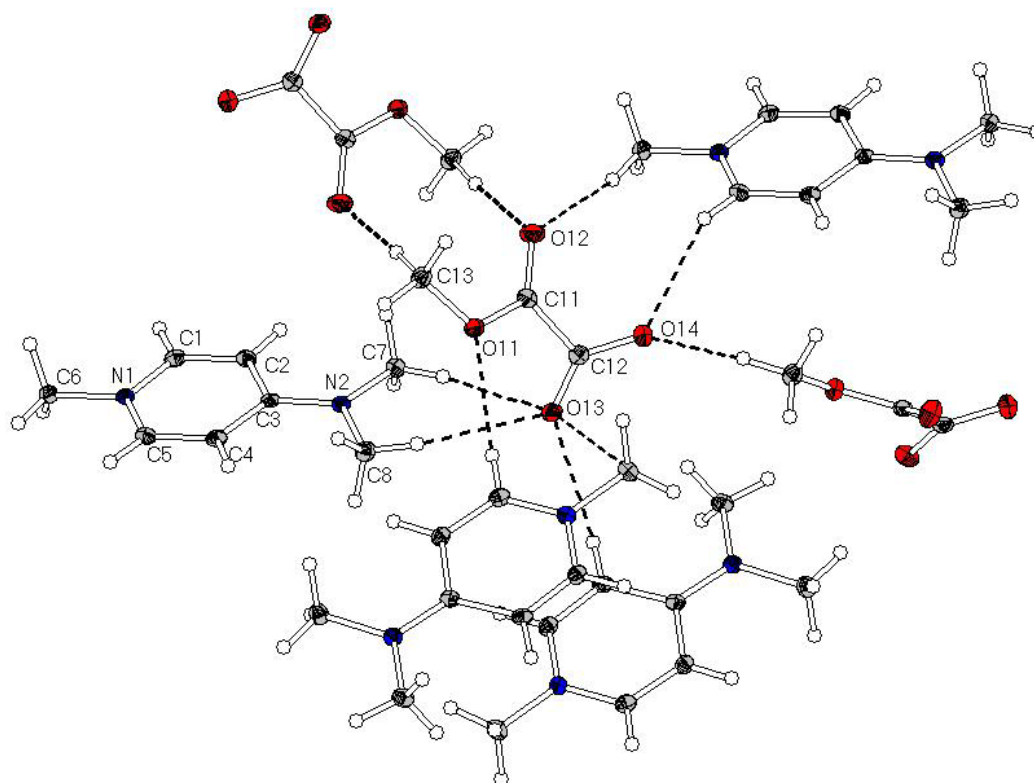


Abbildung 4-7: Kristallstruktur von mDMP-methyl-oxalat. Als gestrichelte Linien wurden Wasserstoffbrücken bis zu einer Länge von 3.2 Å eingezeichnet.^[41]

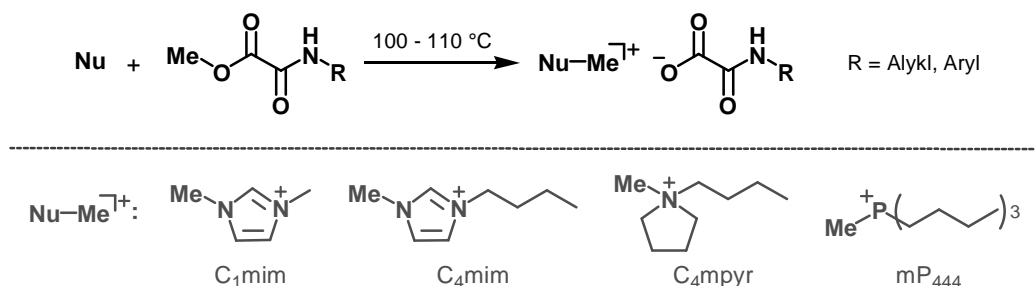
Einziger Unterschied in den Kristallstrukturen beider Methyl-oxalat-Anionen ist die große Abweichung der Diederwinkel zwischen beiden planaren CO₂-Gruppen. Der Diederwinkel O(2)-C(20)-C(19)-O(3) in C₄mpyr-methyl-oxalat beträgt 95.8° und weist damit fast den energetisch günstigsten Winkel von Methyl-oxalat von 90° auf.^[173] Die starke Planarisierung des Diederwinkels O(12)-C(11)-C(12)-O(13) in mDMP-methyl-oxalat auf 37.6° wird durch das π -Stacking der mDMP-Kationen verursacht. Dabei stapeln sich die mDMP-Kationen so übereinander, dass das Stickstoffatom im Pyridinring mittig über dem Pyridinring des nächsten Kations liegt. Wie im unteren Bereich von Abbildung 4-7 erkennbar, alterniert die Orientierung der Pyridinringe zwischen zwei Kationen um 180°. Durch die Planarisierung beider CO₂-Gruppen in mDMP-methyl-oxalat ist jedoch keine Verkürzung der zentralen Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung des Methyl-oxalat-Anions zu beobachten. Mit 1.54 Å liegen beide Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen der Strukturen im Bereich einer Einfachbindung.^[89]

Darstellung Alkyl-oxamat basierter Ionischer Flüssigkeiten

Analog zur Synthese Alkyl-oxalat basierter ILs können Nukleophile auch durch Alkylmethyl-oxamate erfolgreich methyliert werden. Die auf diese Weise erhaltenen Alkyl-oxamat basierten ILs können sowohl einen Alkyl- als auch einen Arylrest am Oxamat-Anion tragen.

4 Diskussion der Ergebnisse

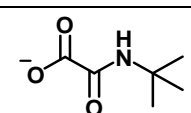
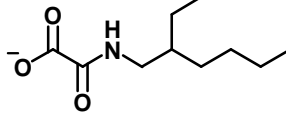
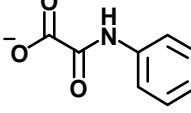
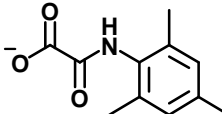
Aus Gründen der Übersicht wird im weiteren Verlauf lediglich von Alkyl-oxamat basierten ILs gesprochen. Bei allen isolierten und charakterisierten Verbindungen konnte stets das Signal des NH-Protons detektiert werden. Eine Methylierung der Amid-Funktionalität wurde wie erwartet nicht beobachtet. Einen Überblick über die durchgeführten Synthesen gibt Abbildung 4-8, genauere Reaktionsdetails sind in Tabelle 4-3 zusammengestellt.



**Abbildung 4-8 oben: Synthese Alkyl-oxamat basierter ILs;
unten: Übersicht der IL-Kationen dargestellter ILs und deren Abkürzungen.**

Trotz der erfolgreich synthetisierten und charakterisierten Alkyl-oxamat basierten ILs bleibt vor allem die Methylierung von C₁mim problematisch. Bis 110 °C konnte lediglich der Methylübertrag von (2,4,6-Trimethylphenyl)-oxamat auf C₁mim nachgewiesen werden. Die Methylierung durch Butyl-, *tert*-Butyl- und Phenylmethyl-oxamat blieb erfolglos. Bei höheren Reaktionstemperaturen erfolgt eine starke Schwärzung des Reaktionsgemisches. Im teerartigen Rückstand konnte keines der gewünschten Ionen per ESI-MS-Analytik detektiert werden.

Tabelle 4-3: Zusammenstellung der synthetisierten Alkyl-oxamat basierten ILs.

IL-Anion	IL-Kation	Reaktionsbedingungen		Ausbeute / %
		Dauer / d	Temperatur / °C	
	C ₄ mim	5.2	110	62
	mP ₄₄₄	4.5	100	98
	C ₄ mim	5.5	110	27
	C ₄ mpyr	3	110	92
	C ₄ mim	5.5	110	24
	C ₁ mim	6	110	*
	C ₄ mpyr	4	85	*

* Das gewünschte Produkt konnte in der Analytik nachgewiesen werden, eine Reindarstellung gelang jedoch nicht.

Auch die deutlich schlechteren Ausbeuten der Synthesen von Alkyl-oxamat basierten ILs im Vergleich zu Alkyl-oxalat basierten ILs deuten auf einen unselektiveren Reaktionsverlauf hin.

Synthese Dialkyl-oxamat basierter Ionischer Flüssigkeiten

In Analogie zur Synthese von Alkyl-oxalat und -oxamat basierten ILs konnte im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls erfolgreich die Übertragung der Methylgruppe von Dialkylmethyl-oxamaten auf Nukleophile nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 4-9). Die atomökonomische Reaktion startet bei guten Nukleophilen ab etwa 85 °C. Bei besonders guten Nukleophilen wie Thiophenolat findet die Methylierung bereits ab 60 °C statt. Selektiver und in kürzerer Reaktionszeit ist die Methylgruppenübertragung bei 110 bis 120 °C möglich, besonders im Fall sterisch anspruchsvoller Nukleophile und langkettiger Reste an Dialkyl-oxamaten.

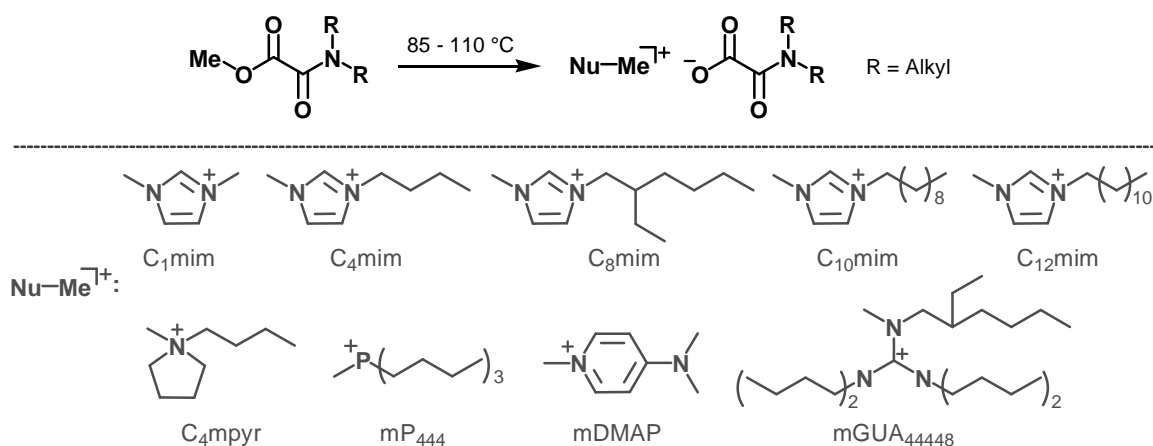


Abbildung 4-9 oben: Reaktionsschema zur Darstellung von Dialkyl-oxamat basierten ILs;
unten: Übersicht der IL-Kationen dargestellter ILs und deren Abkürzungen.

Eine vollständige Übersicht der durchgeführten Synthesen ist in Tabelle 4-4 aufgelistet. Da bei höheren Temperaturen während der Reaktion die Färbung der ILs mit zunehmender Reaktionsdauer teils erheblich zunahm, wurden einige Ansätze nicht bis zum vollständigen Umsatz erhitzt und vorzeitig abgebrochen. Deshalb verblieb neben dem im Überschuss zugegebenen Nukleophil auch eine geringe Menge an Alkylmethyl-oxalat bzw. -oxamat im Reaktionsgemisch.

Im Gegensatz zu hochreaktiven, aber toxischen Alkylierungsreagenzien wie Alkylhalogenide, Alkylsulfonate^[25] oder -sulfate^[28] und zu dem umweltfreundlichen Dimethylcarbonat^[174] konnte mit Dialkyl-oxamaten unter den getesteten Reaktionsbedingungen keine Methylierung von Tri-*n*-alkylaminen beobachtet werden. Wie in Abbildung 4-9 gezeigt, konnten Alkylpyrrolidine hingegen problemlos durch Dialkyl-oxamate methyliert werden.

4 Diskussion der Ergebnisse

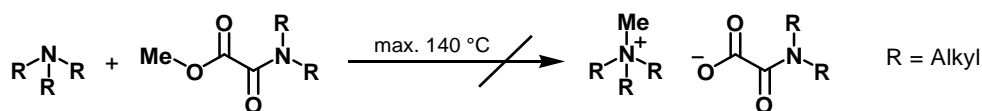


Abbildung 4-10: Bislang erfolglose Methylierung von Tri-*n*-alkylaminen durch Alkylmethyl-oxamate.

So konnte nach der Reaktion von Tri-*n*-butylamin mit Methyl-di(2-ethylhexyl)-oxamat auch nach Erhitzen auf 140 °C keines der beiden Ionen des Produkts per ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Höhere Temperaturen wurden auf Grund der starken Braunfärbung des Reaktionsgemisches nicht in Erwägung gezogen.

Abgesehen von Tri-*n*-alkylaminen konnten alle in Abbildung 4-9 gezeigten Nukleophile erfolgreich durch Alkylmethyl-oxalate bzw. -oxamate methyliert werden. Lediglich bei einigen Synthesen mit C₁im konnte nicht das gewünschte Produkt isoliert werden.

Die größte Herausforderung bei der Synthese aller ILs stellte die Aufarbeitung der erhaltenen Produkte dar. In der Regel ist die Aufreinigung von ILs auf das Waschen mit Lösungsmitteln oder die Verdampfung flüchtiger Nebenprodukte oder überschüssiger Edukte beschränkt. Auf Grund der erhöhten Viskosität von ILs ist die Abtrennung selbst von flüchtigen Edukten wie C₁im teils nur mit hohem präparativem Aufwand möglich. Bei Verbindungen mit hohem Dampfdruck wie 1-(2-Ethylhexyl)imidazol, 1-Dodecylimidazol oder langkettigen Alkyl-oxalaten und -oxamaten gelang eine quantitative Entfernung nach der Reaktion zunächst nicht.

Bei konventioneller Trocknung in einem SCHLENK-Gefäß kondensieren besonders schwerflüchtige Edukte bereits knapp über der Ölbadgrenze, was für eine Abtrennung selbst im Hochvakuum in endlicher Zeit unzureichend ist. Erst die eigens entwickelte Trockenapparatur ermöglichte die zuverlässige Aufarbeitung auch größerer Mengen IL. Abbildung 4-11 zeigt den Aufbau dieser Trockenapparatur. Als Kühlmittel im Kühlfinger wurde ein Aceton-Trockeneis-Gemisch verwendet. Der entscheidende Unterschied zu konventionellen Glasapparaturen besteht in der räumlichen Nähe zwischen Kühlung und erhitzter Chemikalie, was den Stofftransport im Vakuum erheblich beschleunigt. Um Blasenbildung und damit Substanzverlust am Kühlfinger zu vermeiden, musste die zu reinigende IL entgegen gängiger Praxis zunächst auf über 90 °C erhitzt werden, um die Viskosität der IL zu senken, bevor der Druck vorsichtig auf etwa 10⁻⁵ mbar reduziert wurde. Je nach Flüchtigkeit der Edukte wurden die ILs zwischen einer und fünf Stunden in der Apparatur gereinigt, bevor der Kühlfinger entfernt und gesäubert wurde und die gesamte Apparatur erneut evakuiert wurde. Konnte nach 30 Minuten kein erneutes Anhaften flüchtiger Bestandteile am Kühlfinger beobachtet werden, wurde von einem hohen Reinheitsgrad der Produkte ausgegangen. Falls ein erneutes Verdampfen festgestellt wurde, musste die Prozedur wiederholt werden. Da selbst das vollständige Verdampfen

Tabelle 4-4: Zusammenfassung der synthetisierten Dialkyl-oxamat basierten ILs.

IL-Anion	IL-Kation	Reaktionsbedingungen		Ausbeute / %
		Dauer / d	Temperatur / °C	
	Na ⁺ / MeSPh	0.25	60	21
	C ₁ mim	0.75	100	95
	C ₁ mim	1	105	94
	C ₁ mim	3	90	90
	C ₄ mpyr	3	90	84
	C ₄ mpyr	3	90	92
	C ₁ mim	3	90	94
	C ₄ mpyr	3	90	92
	C ₁ mim	3	85	79
	C ₄ mim	3	85	83
	C ₁₂ mim	3	85	14
	C ₄ mpyr	3	85	89
	mDMAP	3	92	99
	mGUA ₄₄₄₄₈	3	120	79
	mP ₄₄₄	2.9	110	73
	C ₁ mim	4	100	59
	C ₄ mim	4	100	79
	C ₁₀ mim	4	100	58
	C ₄ mpyr	4	100	88
	C ₁ mim	4	100	74
	C ₄ mim	4	100	75
	C ₁₀ mim	4	100	58
	C ₄ mpyr	4	100	84
	C ₁ mim	3.5	113	99
	C ₄ mim	4	100	89
	C ₈ mim	2	120	96
	C ₁₀ mim	4	100	74
	C ₁₂ mim	3.5	113	83
	C ₄ mpyr	2	120	93
	mDMAP	6	92	97
	mP ₄₄₄	6	92	82

4 Diskussion der Ergebnisse

von Acetonitril aus einer IL erhebliche Zeit in Anspruch nimmt, waren Synthese und Analytik der ILs mit sehr großem Zeitaufwand verbunden.

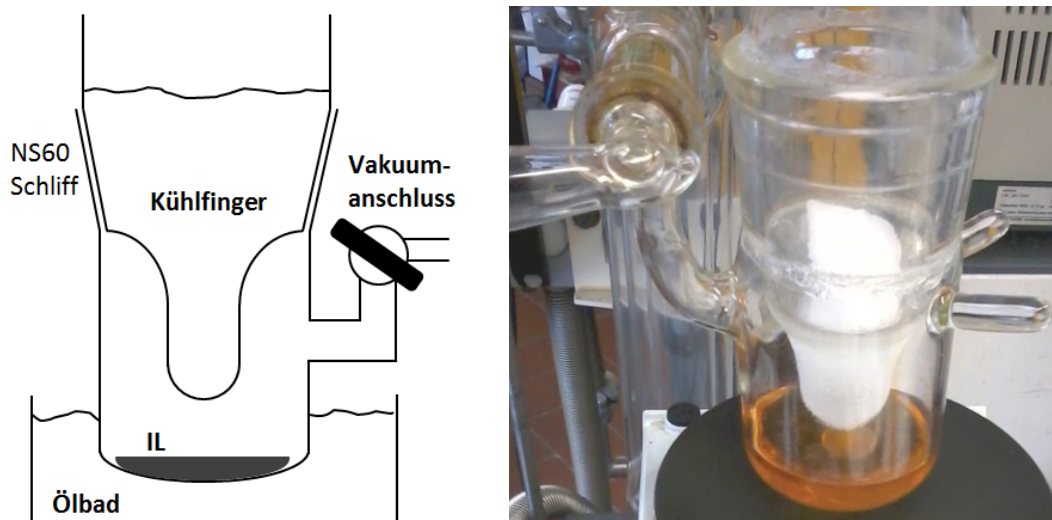


Abbildung 4-11: Technische Zeichnung (links) und Foto (rechts) der eigens entwickelten Apparatur zur Trocknung von ILs.

Auch die drei getesteten Anionklassen Alkylmethyl-oxalat, -oxamat und Dialkyl-oxamat weisen unterschiedliche Reaktivitäten gegenüber den Nukleophilen auf. Aus Beobachtungen der Experimente und Vergleich der Ausbeuten kann ein Trend abgelesen werden: Bei Alkylmethyl-oxalaten ist besonders die Methylierung von C₁ im schwierig und die Ausbeuten sind etwas geringer. Die Methylgruppenübertragung von Alkylmethyl-oxamaten verläuft unselektiver als bei den Alkylmethyl-oxalaten und Dialkylmethyl-oxamaten. Die Derivatklasse mit der höchsten Reaktivität gegenüber Nukleophilen stellen Dialkylmethyl-oxamate dar.

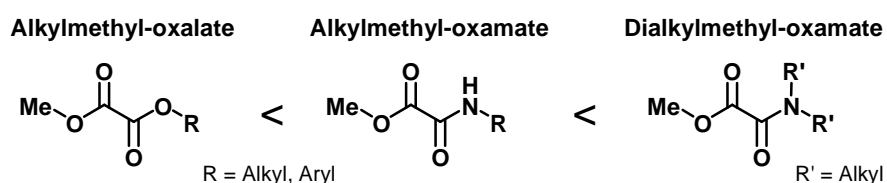


Abbildung 4-12: Trend in der Methylierungsaktivität von Alkylmethyl-oxalat, -oxamat und Dialkylmethyl-oxamat Derivaten gegenüber Nukleophilen.

Ein Grund für den in Abbildung 4-12 gezeigten Trend der Reaktivität liegt wahrscheinlich in der Stabilisierung des entstehenden Anions durch die Mesomeriestabilisierung der Amid-ähnlichen Bindungssituation. Die dadurch erhöhte Ladungsdichte des Sauerstoffatoms der Amid-Funktionalität begünstigt vermutlich die Bildung von RTILs.

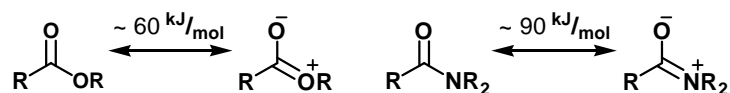


Abbildung 4-13: Vergleich der Mesomeriestabilisierung bei Estern und Amiden.^[175]

4.1.3 Synthese von Ionischen Flüssigkeiten mit mehreren Oxalat-Funktionalitäten im Anion

Mit Blick auf die Separation von REE sollte parallel zur Synthese Oxamat basierter ILs auch die Entwicklung von ILs mit Polyoxalat-Anionen mit einer Kavität vorangetrieben werden. Ziel war es, die Selektivität der Extraktion durch eine vom REE-Ionenradius abhängige Komplexierung der Polyoxalat-Anionen zu erwirken. Um eine solche Kavität zu schaffen, sollten mehrere Oxalyl-Funktionalitäten über Linker in räumlicher Nähe verknüpft werden. Die Selektivität sollte im Idealfall über die Größe des Linkers zwischen den einzelnen Oxalyl-Funktionalitäten einstellbar sein.

Zur Entwicklung der Synthese dieser ILs wurden zunächst zwei einfache Polyole als verknüpfendes Element zwischen mehreren Oxalyl-Funktionalitäten gewählt. Um eine Kavität mit zwei bzw. drei Oxalyl-Funktionalitäten zu erhalten, wurde Methoxalylchlorid mit 1,2-Ethandiol bzw. 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan zu den entsprechenden Methyl-oxalat basierten ILs umgesetzt. Mit 28 bzw. 14% liegen die Ausbeuten beider Oxalsäureester F und G (Abbildung 4-14) nicht in dem Bereich anderer Alkylmethyl-oxalate aus dem Abschnitt 4.1.2. Erklärbar ist dies vermutlich mit dem mehrmaligen Waschen mit wässrigen Lösungen zur Aufarbeitung, da beide Produkte gut in Wasser löslich sind.

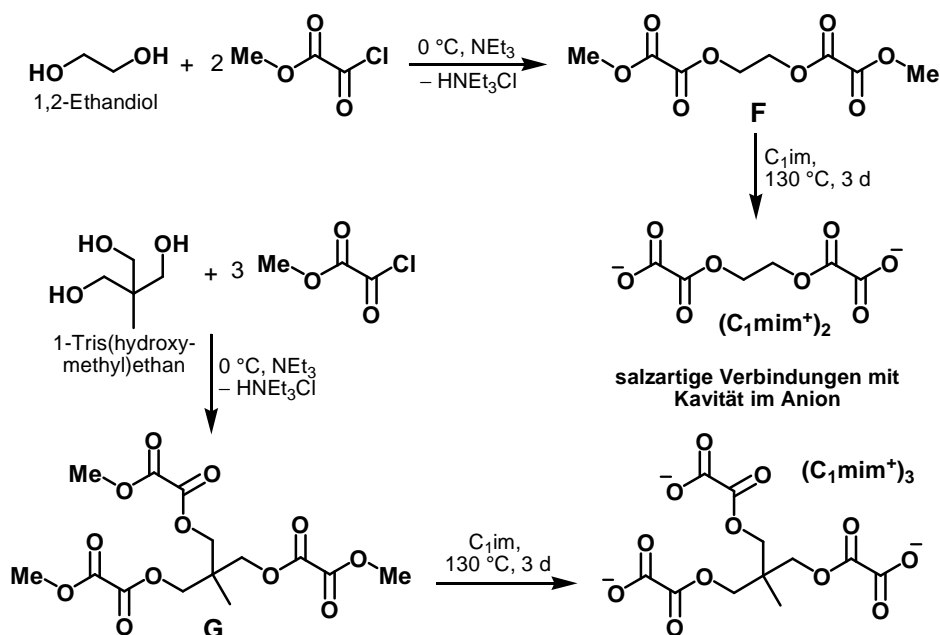


Abbildung 4-14: Reaktionsschema zur Darstellung von salzartigen Verbindungen mit einer Kavität im Anion.

Die Destillation der Oxalsäureester könnte sowohl die Reinheit der Produkte als auch deren Ausbeute weiter erhöhen, wurde aber nicht weiter verfolgt, da die Übertragung der Methylgruppen nicht selektiv verlief.

Die Methylierung von C₁im durch F und G konnte lediglich per ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Ausreichende Mengen der Produkte zur weiteren Charakterisierung per NMR-Spektroskopie oder für Extraktionen zur Separation von REE konnten nicht erhalten werden.

Eine nötige weitere Optimierung der Synthese in Bezug auf die Ausbeute, beispielsweise durch Variation der Nukleophile, wurde nicht durchgeführt, da erste Extraktions- und Rückextraktionsexperimente aus den Abschnitten 4.4 und 4.8 bereits eine hohe Selektivität von Dialkyl-oxamat basierten ILs aufzeigten und die REE nur schwer wieder aus der IL rückextrahiert werden konnten. Besonders die diffizile Rückextraktion wird voraussichtlich durch die Verknüpfung mehrerer Oxalat- oder Oxamat-Funktionalitäten in einem, dann mehrfach geladenen Anion erheblich erschwert und schließt eine Anwendung in Separationsprozessen vorerst aus.

4.2 Eigenschaften der synthetisierten Ionischen Flüssigkeiten

4.2.1 Vergleich der spektroskopischen Daten

Der Vergleich der NMR-Spektren soll auf die Signale der IL-Anionen beschränkt werden, da die Lage der NMR-Signale der IL-Kationen in der Literatur bekannt ist und gut mit diesen übereinstimmen. Darüber hinaus zeigen Vergleiche der NMR-Spektren der Dialkyl-oxamat basierten ILs keinen Einfluss der IL-Kationen auf die chemische Verschiebung der IL-Anionen-Signale. Auf Grund der fehlenden Protonen im für die Koordinierung an REE verantwortlichen Strukturmotiv der IL-Anionen und der teilweisen Überlagerung der Signale der Alkylreste von IL-Kation und -Anion in den ¹H-NMR-Spektren werden lediglich die Unterschiede der chemischen Verschiebungen der ¹³C-NMR-Signale der Carbonyl-Kohlenstoffatome I und II und der ersten Methylen-Einheit III der Alkylreste diskutiert:

Bei den veresterten IL-Anionenpräkursoren ist die ähnliche chemische Verschiebung des Signals der Methoxygruppe (OMe) auffällig. Wie aus Tabelle 4-5 hervorgeht, liegen alle entsprechenden Signale im Bereich von etwa einem ppm um 54 ppm. Besonders die übereinstimmende Verschiebung von OMe der Dialkylmethyl-oxamate bei 53 ppm zeigt, dass die Variation des Alkylrests auf der anderen Molekülseite keinen Einfluss auf die elektronische Abschirmung der Esters-Funktionalität ausübt. Diese Unabhängigkeit deutet, im Konsens mit Berechnungen,^[176] auf eine starke Verdrillung der zentralen C(I)-C(II)-Bindung aus der planaren Anordnung hin, wodurch die Ausbildung eines großen,

delokalisierten π -Elektronensystems über beide Hälften des Oxamats verhindert wird. Dies wird auch durch die Bindungslänge der zentralen C(I)-C(II)-Bindung beider Kristallstrukturen aus Abbildung 4-6 und Abbildung 4-7 bestätigt, die einer Einfachbindung entspricht.

Tabelle 4-5: Vergleich der chemischen Verschiebung in ppm der relevanten ^{13}C -NMR-Signale von Methyl-alkyl-oxalaten, -oxamaten und -dialkyl-oxamaten. (75.5 MHz, 20 °C, CD_3CN).

	OMe	I	II	III
	54 (± 0.5)	159 - 160	157 - 159	67 - 70
	54 (± 0.4)	162	157 - 158	40 - 43
	53 (± 0.1)	165	162 - 163	45 - 53 (2 Signale)

Der Vergleich der Lage der Carbonylkohlenstoff-Signale C(I) und C(II) zeigt, dass bei allen drei Verbindungsklassen eine ähnliche elektronische Umgebung anzunehmen ist. Dem Trend entsprechend sind die NMR-Signale von C(II) von Dialkylmethyl-oxamaten am stärksten endschirmt. Diese Endschirmung von C(II) ist vermutlich auch für den Shift der NMR-Signale des C(I)- Carbonyl-kohlenstoffatoms in Richtung Tieffeld verantwortlich.

Interessant für die Koordinierung an REE ist die Reihenfolge: Beide Signale der Carbonylgruppen der Methyl-dialkyl-oxamate sind am weitesten in Richtung Tieffeld verschoben, was auf eine verstärkte Verlagerung der Elektronendichte auf die benachbarten Heteroatome hindeutet.

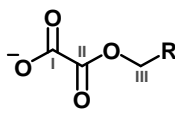
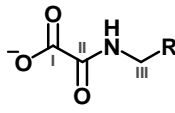
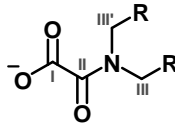
Beim Vergleich der Lage der C(III)-NMR-Signale sind keine Auffälligkeiten erkennbar. Ausgenommen sind Dialkylmethyl-oxamate, bei denen im Bereich zwischen 45 und 53 ppm zwei Signale zu beobachten sind. Die Aufspaltung in C(III) und C(III') deutet wie schon beim Vergleich der IR-Spektren auf eine eingeschränkte Rotation um die C-N-Bindung in der Amid-Funktionalität hin.

Durch die formale Übertragung einer CH_3^+ -Gruppe eines Anionenpräkursoren auf ein Nukleophil wird im letzten Syntheseschritt die IL gebildet. Durch diesen Methylgruppenübertrag werden die Signale sowohl von C(I) als auch von C(II) weiter in Richtung Tieffeld verschoben, wie aus dem Vergleich der spektroskopischen Daten aus Tabelle 4-5 und Tabelle 4-6 hervorgeht. Dieser Trend wird besonders bei Dialkyl-oxamaten deutlich, bei denen die Verschiebung fast zehn ppm erreicht. Wie erwartet wird durch die negative Ladung der Carboxylatgruppe vor allem die Elektronendichte um C(I) weiter erniedrigt. Der verstärkte -I-Effekt der Säure-Funktionalität der IL-Anionen gegenüber der

4 Diskussion der Ergebnisse

Ester-Funktionalität der Anionenpräkursoren bedingt vermutlich den Shift der C(II)-NMR-Signale zwischen beiden Verbindungsklassen.

Tabelle 4-6: Vergleich der chemischen Verschiebung in ppm der relevanten ^{13}C -NMR-Signale von Alkyl-oxalaten, -oxamaten und Dialkyl-oxamaten. (75.5 MHz, 20 °C, CD_3CN).

	I	II	III
	168	164 - 165	64
	167	164 - 167	42 - 43
	172 - 174	169 - 170	43 + 48 bzw. 45 + 52* (2 Signale)

* Für R = 2-Ethylhexyl.

Keine relevanten Verschiebungen der C(III)-NMR-Signale sind zwischen Anionenpräkursoren und IL-Anionen durch die Alkylierungsreaktion erkennbar. Bei beiden Verbindungsklassen liegen die C(III)-NMR-Signale der Oxalate und Oxamate in den erwarteten Bereichen. Dabei ist das C(III)-Atom bei Oxalat basierten Verbindungen stärker entschirmt als bei den vergleichbaren Oxamat basierten Verbindungen. Der Unterschied zwischen Oxalat- und Oxamat-Funktionalität beträgt dabei 15-20 ppm.

Die stärkste Entschirmung beider Carbonylkohlenstoffatome C(I) und C(II) weisen Dialkyl-oxamat Anionen auf, wodurch von einer erhöhten negativen Ladungsdichte an den benachbarten Sauerstoffatomen auszugehen ist. Diese erhöhte Ladungsdichte der Sauerstoffatome sollte sich positiv auf das Extraktionsverhalten von Dialkyl-oxamat basierten ILs auswirken.

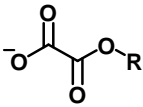
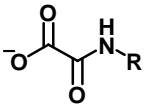
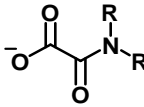
Die in Substanz aufgenommenen IR-Spektren der Alkyl-oxalat, Alkyl-oxamat und Dialkyl-oxamat basierten ILs können annähernd als Überlagerung von Teilspektren der Anionen und Kationen angesehen werden. Diese bei salzartigen Verbindungen typische Eigenschaft der Spektren^[177] ist besonders beim Vergleich der Spektren der Dialkyl-oxamat basierten ILs auf Grund der umfangreichen Synthesen dieser Verbindungsklasse erkennbar (vgl. Tabelle 4-7).

So weisen alle Spektren im Bereich um 1600 cm^{-1} eine starke, leicht verbreiterte Bande der asymmetrischen Valenzschwingung der Carboxylat-Funktionalität auf. Größere Abweichungen, verursacht durch unterschiedliche Alkylsubstituenten am IL-Anion, sind nicht zu beobachten. Im Bereich zwischen 1572 und 1559 cm^{-1} werden die asymmetrischen Valenzschwingungen der Amid-Funktionalität detektiert. Da in diesem Wellenzahlenbereich ebenfalls Banden von C=N-Doppelbindungen einiger IL-Kation zu

erwarten sind,^[177] ist eine eindeutige Zuordnung schwierig. Die Bande der symmetrischen Valenzschwingung der Carboxylat-Funktionalität ist bei Dialkyl-oxamat basierten ILs unterhalb von 1372 cm^{-1} bis etwa 1360 cm^{-1} zu beobachten. Die Valenzschwingung der zentralen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung liegt deutlich unter 1000 cm^{-1} und ist damit ein weiteres Indiz für eine Einfachbindung zwischen beiden Carbonylgruppen.

Tabelle 4-7: Vergleich der wichtigsten IR-Banden der drei IL-Anionenklassen.

IR-Spektren wurden als Film aufgenommen.

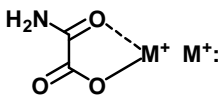
IL-Anionenklasse: X = OR, NHR, NR ₂			
v_{asymmetrisch} COO⁻	1713 - 1705	1670 - 1665	1609 - 1590
v_{asymmetrisch} COX	1630 - 1618	1638 - 1628	1572 - 1559
v_{symmetrisch} COO⁻	1373 - 1364	1359 - 1351	1372 - 1358
v_{symmetrisch} C-C	878 - 861	818 - 800	835 - 830

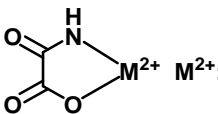
Beim Vergleich der drei IL-Anionenklassen in Tabelle 4-7 werden die Unterschiede zwischen den verschiedenen Funktionalitäten deutlich. Besonders auffällig ist die starke Verschiebung hin zu kleinen Wellenzahlen bei Dialkyl-oxamat-Anionen. Dies deutet auf stärkere Bindungsverhältnisse innerhalb der Funktionalitäten in dieser IL-Anionenklasse hin.

Der Vergleich der drei in dieser Arbeit synthetisierten IL-Anionenklassen mit Literaturwerten von Oxamat-Salzen gestaltet sich schwierig, da keine Daten über Oxamat-Salze mit organischen Kationen bekannt sind. In Tabelle 4-8 sind IR-Banden einiger Oxamat-Salze mit einfach und zweifach positiv geladenen Metallen zusammengestellt. Fast alle Banden von Alkyl-oxamat basierten ILs mit organischem Kation weisen im Vergleich zu den Salzen mit metallischen Kationen eine deutliche Verschiebung hin zu kleinen Wellenzahlen auf. Dies deutet, übereinstimmend mit den Kristallstrukturen aus Abbildung 4-6 und Abbildung 4-7, darauf hin, dass auch in Lösung keine direkte ionische Wechselwirkung zwischen den Ionen vorliegt.

4 Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 4-8: Literaturvergleich der wichtigsten IR-Banden von Metall-oxamat-Salzen als KBr-Pressling.

	Na^+ [178]	Na^+ [179]	K^+ [179]
$\nu_{\text{asymmetrisch}} \text{COO}^-$	1692	1694	1687
$\nu_{\text{asymmetrisch}} \text{CONR}_2$	1655	1659	1634
$\nu_{\text{symmetrisch}} \text{COO}^-$	1321	1323	1320
$\nu_{\text{symmetrisch}} \text{C-C}$	862	856	854

	Mn^{2+} [178]	Cu^{2+} [180]	Zn^{2+} [180]
$\nu_{\text{antisymmetrisch}} \text{COO}^-$	1696	1661	1660
$\nu_{\text{asymmetrisch}} \text{CONR}_2$	1646	keine Angabe	keine Angabe
$\nu_{\text{symmetrisch}} \text{COO}^-$	1351, 1309	1334	1348
$\nu_{\text{symmetrisch}} \text{C-C}$	874, 845	keine Angabe	keine Angabe

4.2.2 Löslichkeitseigenschaften

Im Fokus dieser Arbeit stand die Entwicklung wasserunlöslicher Oxalat bzw. Oxamat basierter IL-Anionen als Extraktoren für die REE-Separation in einer 2-Phasen-Extraktion. Dafür sind Kenntnisse über die Löslichkeit von REE in den ILs und über die Löslichkeit der ILs in Wasser und organischen Lösungsmitteln unerlässlich.

Für die Löslichkeit der ILs in organischen Lösungsmitteln und Wasser ist die Länge der Alkylreste an IL-Kation und -Anion ausschlaggebend. Daher wird die Löslichkeit in unterschiedlichen Medien anhand dieser Struktur-Wirkungsbeziehung erläutert: In polaren organischen Lösungsmitteln wie Ethanol, Tetrahydrofuran oder Acetonitril sind alle synthetisierten ILs ohne beobachtete Einschränkung löslich. Lösungsexperimente in unpolaren Lösungsmitteln wurden mit Blick auf eine 2-Phasen-Extraktion nur mit Alkyl- und Dialkyl-oxamat basierten ILs durchgeführt. Ab einer C_4 -Kette am Kation und einer C_8 -Kette am Oxamat-Anion sind alle Verbindungen mit längeren Alkylketten ohne erkennbare Einschränkungen in Dichlormethan und Toluol löslich.

Zur zeitlichen Beschleunigung des Lösungsvorganges hilft ein leichtes Erwärmen des Lösungsmittels, da besonders ILs mit langen Alkylketten eine erhöhte Viskosität aufweisen. C_{12}mim -dibutyl-oxamat ist die erste IL, die bei Raumtemperatur ohne beobachtete Mischungslücke in Pentan und Hexan löslich ist. Alle Verbindungen mit

ähnlich langen oder längeren Alkylketten sollten daher ebenfalls in Kohlenwasserstoffen löslich sein.

Bei Betrachtung der Löslichkeiten der ILs in Wasser in Abbildung 4-15 ist zu beachten, dass das IL-Kation nur einen Teil dazu beiträgt, da selbst C₁₂mim-chlorid in für die Extraktionen ausreichender Menge in Wasser löslich ist.^[181] Für die Verbindungsklassen der Alkyl-oxalat und -oxamat basierten ILs konnte kein in Wasser unlösliches IL-Anion synthetisiert werden. Die Polarität und die Fähigkeit der Wasserstoffbrückenbindung der Oxalat- oder Oxamat-Kopfgruppe scheinen daher stark ausgeprägt zu sein. Erst bei Verbindungen mit Dialkyl-oxamat-Anionen mit zwei C₄-Ketten nehmen die Löslichkeiten der ILs in Wasser merklich ab.

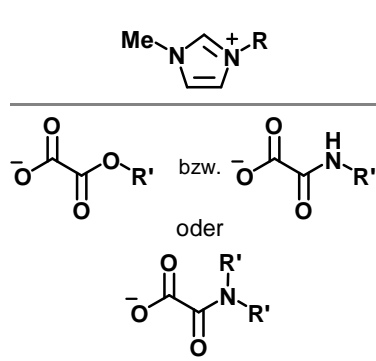
	R:	beliebig	methyl	butyl	dodecyl	beliebig
	R':	methyl	2-ethyl-hexyl	2-ethyl-hexyl	dodecyl	
	R':	methyl		butyl	butyl	2-ethyl-hexyl
<div style="display: flex; justify-content: space-between; width: 100%;"> Wasser Kohlenwasserstoffe </div> <div style="background-color: #c00000; color: white; text-align: center; padding: 2px 10px; margin-top: 5px;">polare organische Lösungsmittel</div> <div style="background-color: #ff8c00; color: white; text-align: center; padding: 2px 10px; margin-top: 5px;">unpolare organische Lösungsmittel</div>						

Abbildung 4-15: Löslichkeiten von Alkyl-oxalat bzw. -oxamat oder Dialkyl-oxamat basierten ILs unterschiedlicher Kationen-Anionen Kombinationen in verschiedenen Lösungsmitteln.

Die ersten nicht in Wasser löslichen Verbindungen konnten mit zwei C₈-Ketten am Oxamat-Anion synthetisiert werden. Diese Beobachtung wird ebenfalls durch die 2-Phasen-Extraktionen aus Abschnitt 4.7 bestätigt. Das Auswaschen von Di(2-ethylhexyl)-oxamat in die wässrige Phase konnte in keiner der Extraktionen beobachtet werden.

Die Lösungsexperimente von REE-chloriden in reiner IL, ohne die Zugabe von Lösungsmitteln waren als rein qualitative Vorversuche für die Extraktionen gedacht und sollten die Möglichkeit der Extraktion von REE durch eine reine IL-Phase ausloten. Zu diesem Zweck wurden zu reinem C₁mim-methyl-oxalat in separaten Gefäßen sieben REE-chlorid-Hydrate (REE: La, Ce, Nd, Sm, Eu, Er und Yb) gegeben. Sobald das gesamte REE-chlorid gelöst war, wurde die Menge an REE-chloriden schrittweise erhöht. Da die Analytik der Versuche auf rein visuellen Beobachtungen beruht und eine gleichzeitig ablaufende Hydrolyse angenommen werden musste (vgl. Abschnitt 4.2.4), soll an dieser Stelle auf spekulative Schlussfolgerungen verzichtet werden. Auffällig sind lediglich die Löslichkeitsversuche von Nd³⁺ und Sm³⁺, bei denen große Mengen der Chloride in C₁mim-methyl-oxalat gelöst werden konnten: Im Fall von Nd³⁺ wurden etwa 6 mol% und im Fall

von Sm^{3+} etwa 8 mol% in der IL gelöst. Dies entspricht nicht zwangsläufig der maximalen Löslichkeitsgrenze, da sich die mit größer werdender Menge REE zunehmende Viskosität der Lösungen negativ auf die Löslichkeit von REE in reiner IL auswirkt. Bei den übrigen Versuchen konnte keine vollständige Lösung erhalten werden.

Mit fünf REE-chlorid-Hydraten wurden diese Löslichkeitstests auch mit $\text{C}_4\text{mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat}$ untersucht. Zur Erniedrigung der Viskosität der IL wurde die Serie von Löslichkeitstests bei 60 °C durchgeführt. Auch die in Tabelle 4-9 aufgelisteten Ergebnisse müssen nicht der maximalen Löslichkeitsgrenze entsprechen. Auffällig bei dieser Serie ist der Anstieg der Löslichkeit von Ce^{3+} zu Yb^{3+} mit zunehmender Ordnungszahl der REE.

Tabelle 4-9: Löslichkeit von REE-chloriden in $\text{C}_4\text{mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat}$ bei 60 °C.

REECl ₃ -Hydrat	LaCl ₃ (H ₂ O) ₇	CeCl ₃ (H ₂ O) ₇	SmCl ₃ (H ₂ O) ₇	ErCl ₃ (H ₂ O) ₆	YbCl ₃ (H ₂ O) ₆
Löslichkeit / mol%	32	17	28	30	42

Angesichts der schon mehrfach angesprochenen Schwerlöslichkeit von REE-oxalaten^[89] beweisen diese Versuchsreihen die Eignung des gewählten Strukturmotives der Alkyl-oxalate bzw. -oxamate als multidentaler Ligand, um dreiwertige REE-Kationen zu lösen und zumindest im Fall der Dialkyl-oxamate auch über einen längeren Zeitraum in Lösung zu halten.

4.2.3 Thermische Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeiten

Die thermischen Eigenschaften wie Zersetzungspunkt oder Schmelzpunkt der synthetisierten Verbindungen sind besonders für deren Klassifizierung als IL oder bei Raumtemperatur flüssige Ionische Flüssigkeit (engl.: *room temperature Ionic Liquid*, RTIL) von Bedeutung. Definitionsgemäß muss eine IL einen Schmelzpunkt unter 100 °C aufweisen.^[2] Diese Grenze wurde willkürlich gesetzt und gilt heutzutage nicht mehr streng. Als technisch entscheidenderer Grenzwert wurde die Lage des Schmelzpunktes unterhalb der Raumtemperatur erkannt, da diese RTILs in Niedertemperatur-Anwendungen als flüssiges Reaktionsmedium eingesetzt werden können, die durch geringe Energiekosten ökologisch sinnvoll und wirtschaftlicher sind.

Auch mit Blick auf andere Anwendungsgebiete sollten die thermischen Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen zu deren vollständiger Charakterisierung beitragen. Für die Verbindungsklasse der Alkyl-oxalate und -oxamate können folgende allgemeine Trends zur Lage des Schmelzpunktes festgestellt werden:

Verbindungen mit sehr kurzen oder sehr langen, unverzweigten Alkylketten an IL-Kation und -Anion weisen einen Schmelzpunkt oberhalb der Raumtemperatur auf. Die kurzen Alkylketten ermöglichen eine kompakte Packung im Festkörper, was die Gitterenergie erhöht und damit auch den Schmelzpunkt. Ebenso erhöhen die VAN-DER-WAALS-Kräfte zwischen langen Alkylketten den Schmelzpunkt. Generell weisen Alkyl-oxamat basierte Verbindungen auf Grund der zusätzlichen intermolekularen Wasserstoffbrücke des *N*-Wasserstoffatoms einen höheren Schmelzpunkt auf als vergleichbare Dialkyl-oxamat basierte Verbindungen. Besonders hohe Schmelzpunkte werden mit C₄mpyr als Kation erreicht. Viele der synthetisierten, C₄mpyr basierten Verbindungen schmelzen erst über 100 °C.

Um genauere Aussagen über das thermische Verhalten der synthetisierten ILs treffen zu können, sollten einige thermogravimetrische und differenzkalorimetrische Messungen (TGA/DSC-Messungen) durchgeführt werden. Durch die Entwicklung der Synthese von Oxalat und Oxamat basierten ILs stand ein großer Pool an Verbindungen zur Verfügung, um die Auswirkungen struktureller Änderungen auf die thermischen Eigenschaften der ILs zu untersuchen.

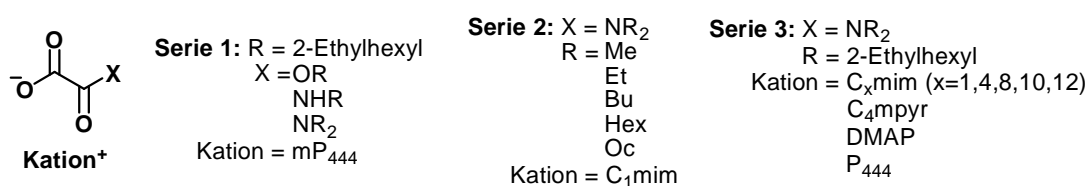


Abbildung 4-16: IL-Serien zur systematischen Untersuchung ihrer thermischen Eigenschaften.
Serie 1: Einfluss der Anionen-Klasse, Serie 2: Einfluss der Länge der Alkylkette des IL-Anions,
Serie 3: Einfluss des IL-Kations.

Zu diesem Zweck wurden drei Serien an ILs zusammengestellt, deren TGA/DSC-Messungen den Einfluss der drei entscheidenden Strukturparameter aufzeigen: Wechsel des IL-Anions von Alkyl-oxalat über Alkyl-oxamat zu Dialkyl-oxamat (Serie 1), Länge der Alkylketten am Dialkyl-oxamat-Anion (Serie 2) und Austausch des IL-Kations (Serie 3).

Auf Grund von präparativen und technischen Hindernissen konnten die Messreihen nicht durchgeführt werden. Da diese Messungen nicht im Fokus dieser Arbeit standen, wurden lediglich einzelne ILs vermessen. Sowohl C₁mim-methyl-oxalat als auch C₄mpyr-methyl-oxalat weisen einen Schmelzpunkt knapp oberhalb der Raumtemperatur auf. Wie in Abbildung 4-17 und Abbildung 4-18 deutlich wird, reicht die Kristallinität beider Proben jedoch nicht für eine genaue Bestimmung der Schmelzpunkte aus.

4 Diskussion der Ergebnisse

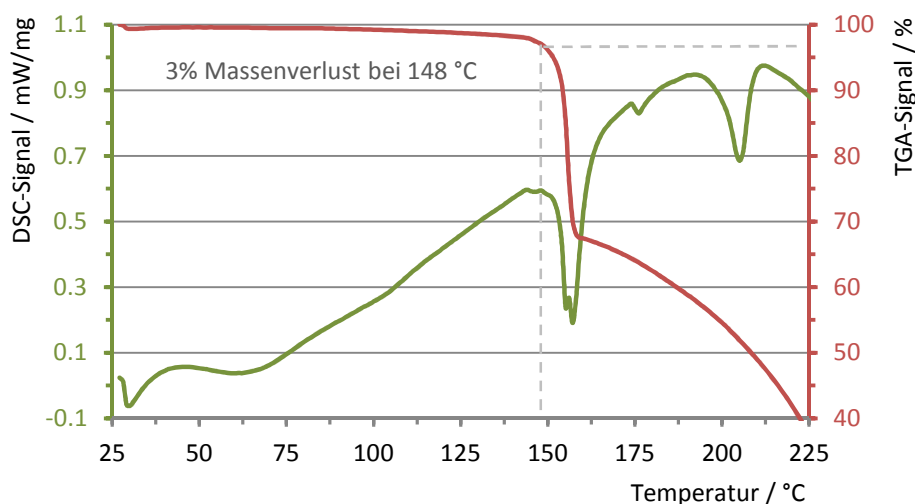


Abbildung 4-17: TGA/DSC-Messung von Dimethylimidazolium-methyl-oxalat.
Heizrate: 5 K/min unter Argon.

Die thermische Stabilität bis zur Zersetzung beider Methyl-oxalat basierter ILs liegt mit 148 und 157 °C im Vergleich zu anderen ILs recht niedrig. Da beide ILs um 150 °C sich thermisch zersetzen und andere C_xmim basierte ILs deutlich höhere thermische Stabilitäten aufweisen,^[11] ist davon auszugehen, dass die Zersetzung des IL-Anions beobachtet wird.

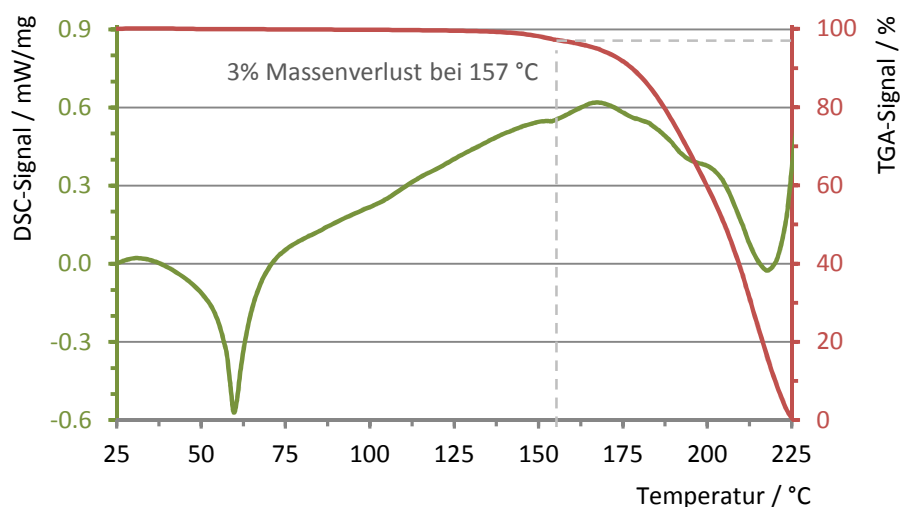


Abbildung 4-18: TGA/DSC-Messung von Butylmethylpyrrolidinium-methyl-oxalat.
Heizrate: 5 K/min unter Argon.

Der Versuch, die Schmelzpunkte einiger ILs per DSC-Messung genauer zu bestimmen, ist in Abbildung 4-19 gezeigt. Der ermittelte Schmelzpunkt von C₁mim-dimethyl-oxamat bei 59.4 °C sollte eher als Schmelzbereich von 54 bis 60 °C angegeben werden, da deutlich der beginnende Schmelzvorgang unter 59.4 °C erkennbar ist. Dies zeigt die unzureichende Kristallinität der Probe und verdeutlicht den präparativen Aufwand, der betrieben werden müsste, um hochkristalline Proben zu generieren.

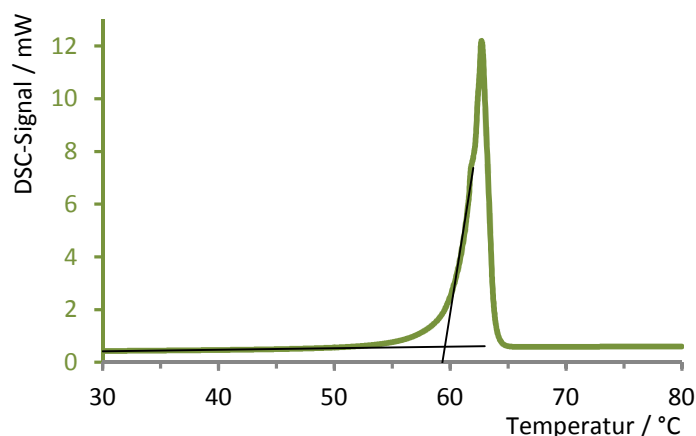


Abbildung 4-19: DSC-Messung von Dimethylimidazolium-dimethyl-oxamat.
Heizrate: 2 K/min unter Argon.

Um die thermische Stabilität von Dialkyl-oxamat etwas abschätzen zu können, wurde eine TGA/DSC-Messung von mGUA₄₄₄₄₈-dibutyl-oxamat durchgeführt. Die Verbindung weist eine thermische Stabilität bis etwa 250 °C auf und liegt damit 100 °C über der Stabilität von Methyl-oxalat. Da mGUA₄₄₄₄₈-bis(trifluormethylsulfonyl)imid einen Zersetzungspunkt um 400 °C^[32] aufweist und das Kaliumsalz von Dimethyl-oxamat bis 280 °C^[182] thermisch stabil ist, wird die Zersetzung bei 248 °C in Abbildung 4-20 die Zersetzung des IL-Anions Dibutyl-oxamat zeigen.

Die thermische Zersetzung von Oxamaten beginnt mit der Abspaltung von Kohlenmonoxid. Je nach Heizraten sind aber unterschiedliche Zersetzungsprodukte per IR-Spektroskopie nachweisbar.^[182] Neben den gasförmigen Bestandteilen sind auch salzartige Verbindungen wie Cyanide, Carbonate, Oxalat oder Cyanate im Rückstand in größeren Mengen detektierbar.

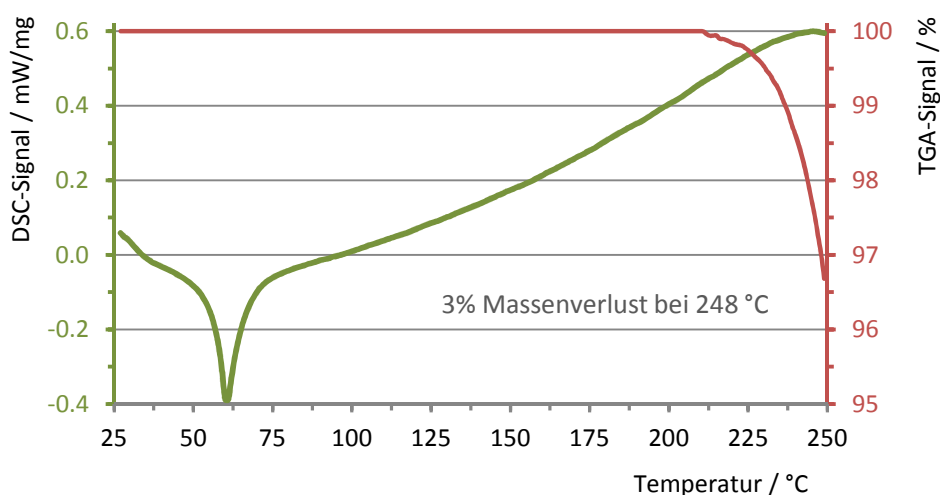


Abbildung 4-20: TGA/DSC-Messung von *N,N,N',N'*-Tetrabutyl-*N''*-(2-ethylhexyl)methylguanidinium-dibutyl-oxamat. Heizrate: 5 K/min unter Argon.

4.2.4 Hydrolyse von Alkyl-oxalat und Dialkyl-oxamat basierten Ionischen Flüssigkeiten

Für eine technische Anwendung in wässriger Umgebung einer 2-Phasen-Extraktion ist die Stabilität gegen Hydrolyse für die in dieser Arbeit synthetisierten ILs ein Mindestkriterium. Wie in der Einleitung im Abschnitt 2.2.5 beschrieben, werden REE häufig aus sauren Lösungen extrahiert. Deshalb sollte die Hydrolyse von Alkyl-oxalat und -oxamat basierten ILs unter neutralen und sauren Bedingungen getestet werden. Weisen die ILs keine ausreichende Stabilität unter diesen Bedingungen auf, sind diese IL-Anionen nicht für die REE-Separation geeignet.

Zur Untersuchung der Hydrolyse von Oxalat basierten ILs wurde C₁mim-methyl-oxalat in deuteriertem Wasser gelöst und auf zwei NMR-Röhrchen aufgeteilt. Eine Probe wurde durch Zugabe einer wässrigen D₃PO₄-Lösung angesäuert. Diese D₃PO₄-Lösung wurde durch das Auflösen von P₄O₁₀ in deuteriertem Wasser erhalten. Die erwartete Hydrolyse des Methyl-oxalats zu Oxalat und Methanol wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt.



Abbildung 4-21: Erwartete Hydrolyse von Alkyl-oxalat und Dialkyl-oxamat.

Wie Abbildung 4-22 zeigt, neigt Methyl-oxalat bereits bei pH 7 nach wenigen Tagen zur Hydrolyse. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden kann eine Hydrolyserate von etwa 0.5% eingesetzter IL pro Tag abgeleitet werden. Stark beschleunigt wird der Zerfall des IL-Anions in Oxalat und Methanol durch stark saure Bedingungen, bei denen hohe Selektivitäten der Separation von REE beobachtet werden (vgl. Abschnitt 2.3). Nach sieben Tagen waren bereits 50% der eingesetzten Menge hydrolysiert.

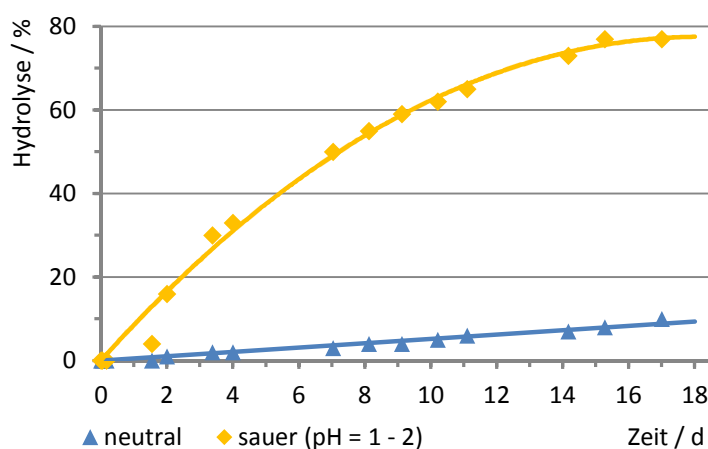


Abbildung 4-22: Hydrolyse von Dimethylimidazolium-methyl-oxalat bei 20 °C;

blau: Hydrolyse in Wasser bei pH 7;

gelb: Molverhältnis von D₃PO₄ zu IL ≈ 2, Konzentration von D₃PO₄ ≈ 2 mmol/g.

Da Methyl-oxalat weder bei neutralen noch unter sauren wässrigen Bedingungen über mehrere Tage stabil gegenüber Hydrolyse ist, muss an dieser Stelle von der Anwendung der Alkyl-oxalat basierten ILs in wässrigen 2-Phasen-Extraktionsprozessen abgeraten werden.

Neben Alkyl-oxalat basierten ILs sollten in der 2-Phasen-Extraktion auch Alkyl- und Dialkyl-oxamat basierte ILs getestet werden. Die Hydrolysestabilität von Dibutyl-oxamat gegen den Zerfall des IL-Anions in Oxamat und Dibutylamin wurde im basischen, neutralen und sauren pH-Bereich überprüft. Über 12 Tage wurden die Hydrolysetendenz von C₁mim-, C₄mim- und C₄mpyr-dibutyl-oxamat per ¹H-NMR-Spektroskopie beobachtet, um bei der Hydrolyse entstehendes Dibutylamin nachzuweisen.

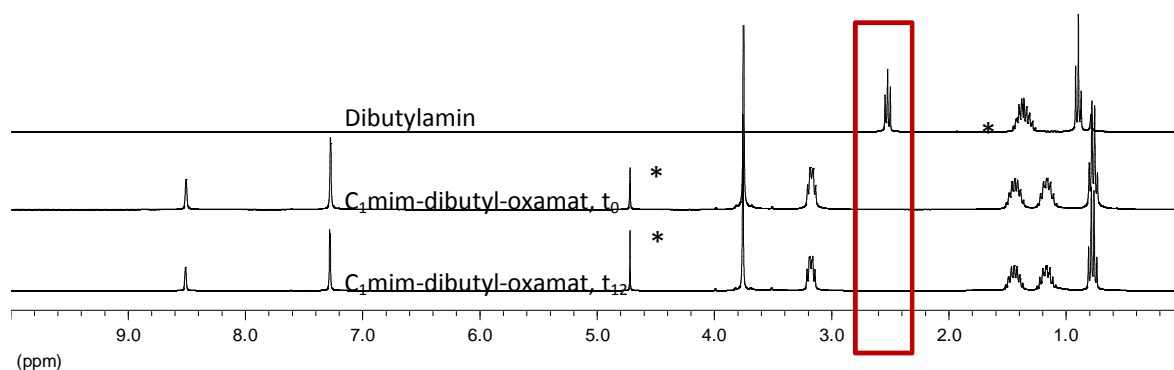


Abbildung 4-23: ¹H-NMR-Spektren von Dibutylamin in CD₃CN (oben), C₁mim-dibutyl-oxamat bei einer D₃PO₄-Konzentration von 2 mmol/g nach wenigen Minuten (Mitte) und nach zwölf Tagen (unten) in D₂O.

Wie in Abbildung 4-23 zu sehen ist, konnte innerhalb der beobachteten Zeitspanne kein Dibutylamin per ¹H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden (**roter** Kasten). Die Spektren der ILs zu unterschiedlichen Zeitpunkten der drei Experimente bei unterschiedlichen pH-Werten weisen darüber hinaus keine Abweichungen zueinander auf, so dass davon auszugehen ist, dass weder unter sauren noch unter neutralen oder basischen Bedingungen die Hydrolyse des IL-Anions in nennenswertem Umfang abläuft. Auch der Versuch, C₁mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat, gelöst in Tetrahydrofuran und Wasser, bei pH 1.15 zu hydrolysieren, wurde nach sieben Tagen eingestellt, da kein Hydrolyseprodukt per ¹H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Tetrahydrofuran diente bei diesem Versuch als Lösungsvermittler, um die verwendete IL in ausreichender Menge in Wasser zu lösen.

Diese erhöhte Stabilität von Dialkyl-oxamat im Vergleich zu Alkyl-oxalaten ist mit der deutlich stärkeren Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung zu erklären, die einer Amid-Bindung entspricht und damit im Vergleich zum Ester über einen stärkeren partiellen Doppelbindungscharakter verfügt.^[175]

4.3 Gezielte Hydrolyse Methyl-oxalat basierter Ionischer Flüssigkeiten zur Separation von Seltenerdmetallen

Die schnell einsetzende Hydrolyse Methyl-oxalat basierter ILs unter sauren Bedingungen im Vergleich zu neutralen pH-Bedingungen (vgl. Abschnitt 4.2.4) war ausschlaggebend für die Idee zur Separation von REE durch gezielte Hydrolyse Methyl-oxalat basierter ILs. Ziel war die Nutzung der zunehmenden Ladungsdichte von frühen REE (engl.: *light rare earth element*, LREE) zu späten REE (engl.: *heavy rare earth element*, HREE) für eine selektive Hydrolyse zu REE-oxalaten. Durch die ansteigende Ladungsdichte der REE in der Periode koordinieren die Methyl-oxalat-Liganden zunehmend stärker an das Zentralatom, wodurch die Elektronendichte am Carbonylkohlenstoffatom der Methoxy-Gruppe gesenkt und dessen Reaktivität gegenüber Wasser erhöht wird.

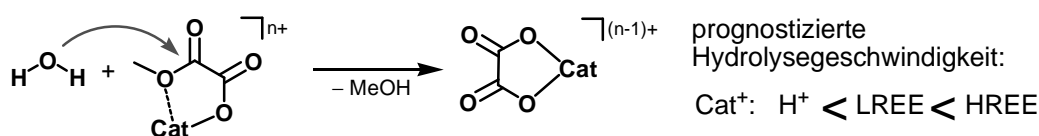


Abbildung 4-24: Erwarteter Einfluss des koordinierenden Kations auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Methyl-oxalat.

Um die in Abbildung 4-24 aufgestellte Hypothese zu verifizieren, wurden zunächst die Hydrolysegeschwindigkeiten eines LREE- und eines HREE-chlorids in separaten Gefäßen untersucht: LaCl₃ und YbCl₃ wurden in einer C₄mim-methyl-oxalat-Lösung, bestehend aus der IL, Acetonitril und Tetrahydrofuran, gelöst und bis zur Trübung der Lösungen durch ausfallende REE-oxalate beobachtet:

Im Fall von La³⁺ wurde nach 65 Stunden eine Trübung der Lösung festgestellt.

Bei Yb³⁺ setzte bereits nach vier Stunden eine Trübung der Lösung ein.

Um die vollständige Hydrolyse abzuwarten, wurden bei beiden Ansätzen nach acht Tagen die festen von den flüssigen Phasen getrennt und die REE-Anteile per ICP-MS-Analytik bestimmt. In den Niederschlägen beider Ansätze wurde ein Großteil der REE-Menge gemessen:

La³⁺-Gehalt im Niederschlag: 90%.

Yb³⁺-Gehalt im Niederschlag: 98%.

Diese Ergebnisse bestätigen die Hypothese aus Abbildung 4-24: Die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Methyl-oxalat nimmt mit zunehmender Ordnungszahl der REE zu. Auf

Grund dieser Unterschiede wurde die Separation von La^{3+} und Yb^{3+} durch gezielte Hydrolyse versucht: In einem Extraktionsgefäß wurden 196 μmol LaCl_3 , 168 μmol YbCl_3 und 1.62 mmol $\text{C}_4\text{mim-methyl-oxalat}$ mit Wasser versetzt. Das entspricht einem Molverhältnis von Yb^{3+} zu La^{3+} von 0.86. Die Hydrolyse wurde nach 23 Stunden abgebrochen und die flüssige von der festen Phase getrennt, um die REE-Anteile beider Phasen zu bestimmen. Die Dauer wurde mit 23 Stunden auf etwa ein Drittel der Zeit festgelegt, die La^{3+} für die Hydrolyse im Einzelexperiment bis zum Beginn der Hydrolyse benötigt hat, um einen möglichst hohen Yb^{3+} -Anteil im Niederschlag zu erreichen, ohne dass größere Mengen La-oxalat ausfallen. Die ICP-MS-Messungen beider Phasen zeigen jedoch, dass nur eine relativ geringe Anreicherung von Yb^{3+} im Niederschlag stattgefunden hat. Das Molverhältnis von Yb^{3+} zu La^{3+} des Niederschlags beträgt 1.05 und der flüssigen Phase 0.56. Der hohe La^{3+} -Gehalt des Niederschlags ist vermutlich durch Mitfällung von La^{3+} an schon gebildetem Oxalat zu erklären. Auf diese Weise konnte durch die gezielte Hydrolyse einer Methyl-oxalat basierten IL eine Anreicherung von Yb^{3+} von 46 mol% vor der Fällung auf 51 mol% im Niederschlag erreicht werden. Damit liegt der Separationsfaktor β bei niedrigen 1.87 (vgl. Tabelle 4-16).

Auf Grund des hohen La-Gehaltes des Niederschlags und der damit einhergehenden geringen Selektivität der Separation von La^{3+} und Yb^{3+} wurden keine weiteren Separationsexperimente durch gezielte Hydrolyse einer Methyl-oxalat basierten IL durchgeführt, da der Aufwand in keinem Verhältnis zu der erreichten Selektivität steht.

4.4 Extraktion von Seltenerdmetallen in Dichlormethan

Die Separation von REE in einer 2-Phasen-Extraktion war neben der Synthese der ILs das zweite wichtige Ziel dieser Arbeit. Erste Extraktionsversuche eines REE wurden in Dichlormethan (DCM) durchgeführt, da DCM leicht durch Druckreduktion entfernbar ist, was die Untersuchung der Bestandteile der organischen Phase nach der Extraktion per NMR-Spektroskopie beschleunigte. Der hohe Dampfdruck von DCM stellte andererseits erhöhte Ansprüche an die Geschwindigkeit der präparativen Arbeit. Vorteilhaft konnte die höhere Dichte von DCM gegenüber Wasser zur Phasentrennung genutzt werden: Die organische Phase wurde dazu einfach mit einer Spritze vom Boden des Extraktionsgefäßes abgesaugt. Die wässrige Phase im Extraktionsgefäß wurde anschließend zweimal mit DCM gewaschen, um eine möglichst quantitative Phasentrennung zu erzielen. Eine 100%ige Phasentrennung ist auf diese Weise nicht zu erreichen, da nach der Separation stets ein kleiner Rest der organischen Phase im Extraktionsgefäß zurück blieb. Trotzdem stellte sich

diese einfach und schnell durchführbare Methode während der ersten Extraktionsversuche als die beste Variante heraus.

Die Phasentrennung geringer Mengen eines 2-Phasen-Systems mit Hilfe eines kleinen Scheidetrichters ist für quantitative Bestimmungen auf Grund der Umfüllung in eine weitere Glasapparatur ungeeignet, da Glasgefäße auf ihrer Oberfläche ebenfalls REE adsorbieren können. Daher wurde weitestgehend auf Glasgeräte verzichtet, lediglich die Extraktionen wurden in Präparategläschen aus Glas durchgeführt. Zur Vermeidung einer Kontamination aus vorherigen Extraktionen wurde für jede Extraktion ein neues Gefäß verwendet. Alle wässrigen REE-Stammlösungen wurden in Plastikgefäßen angesetzt und gelagert. Um den Verlust an Lösungsmittel so gering wie möglich zu halten, wurden die IL-Stammlösungen in Schlenk-Gefäßen unter Lichtausschluss bei 4 °C gelagert.

Alle in dieser Arbeit gelisteten Extraktionen wurden nach der gleichen Prozedere durchgeführt:

Das Präparategläschen (Innendurchmesser 12 - 13 mm) wurde mit einem Rührfisch (10 x 3 mm) bestückt und mit der im experimentellen Teil in den Abschnitten 7.8 und 7.4 angegebenen Menge an IL-Stammlösung befüllt. Die organische Phase wurde anschließend auf das angegebene Gewicht mit Lösungsmittel aufgefüllt, bevor die angegebenen Mengen an REE-Stammlösung zugetropft wurden. Nach Zugabe beider Phasen wurden die Extraktionsgefäße verschlossen und auf einem Magnetrührer bei angegebener Temperatur und Dauer bei 1400 Umdrehungen pro Minute gerührt. Nach der Extraktion wurden die Extraktionsgefäße zur Phasentrennung während der angegebenen Zeit stehen gelassen, bevor die organische Phase per Spritze separiert und die wässrige Phase zweimal mit Lösungsmittel gewaschen wurde.

Die gestrichelten Linien in den folgenden Abbildungen der Extraktionen eines REE markieren die theoretischen Extraktionseffizienzen für die Extraktion eines $[\text{REE}(\text{IL-Anion})_3]$ -Komplex (braun) und für den *at*-Komplex $[\text{REE}(\text{IL-Anion})_4]^-$ (grün) im statistischen stöchiometrischen Mittel mit zunehmendem Molverhältnis von IL zu REE.

Extraktionen von Seltenerdmetallen durch Tributylmethylphosphonium-(2-ethylhexyl)-oxalat

Parallel zu den Experimenten zur Hydrolysestabilität wurden erste 2-Phasen-Extraktionen von REE durch mP_{444} -(2-Ethylhexyl)-oxalat durchgeführt. Zunächst wurde das Extraktionsverhalten dieser IL durch die Extraktion von La^{3+} untersucht. Dazu wurde in einzelnen Extraktionen schrittweise das Molverhältnis von IL zu REE erhöht, um eine Aussage über die Extraktionseffizienz und den Extraktionsmechanismus treffen zu können. Abbildung 4-25 zeigt den Einfluss des Molverhältnisses von IL zu REE auf die Extraktionseffizienz von La^{3+} .

Das schlechte Extraktionsverhalten von (2-Ethylhexyl)-oxalat ist nicht durch das hier verwendete IL-Kation mP_{444} erklärbar, wie durch weitere Experimente nachgewiesen werden konnte (vgl. Abbildung 4-32).

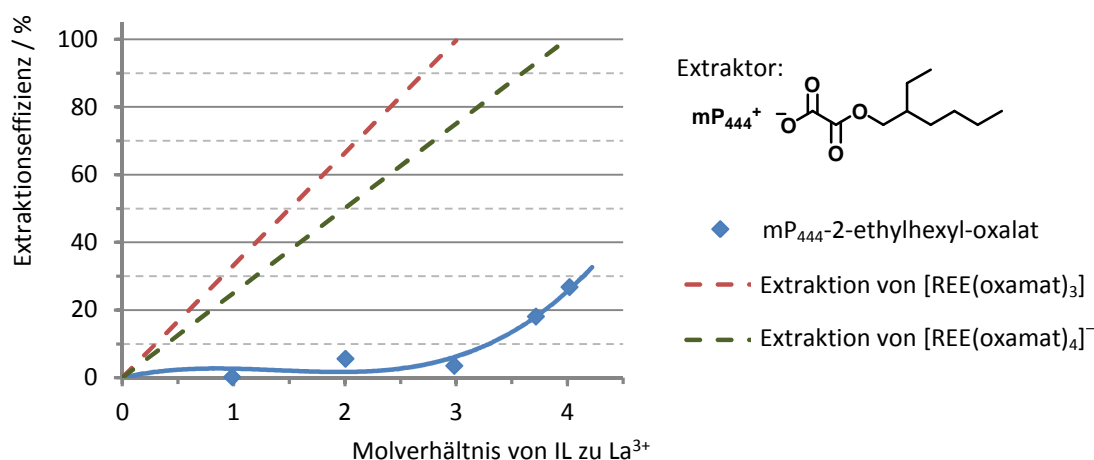


Abbildung 4-25: Extraktion von La^{3+} durch mP_{444} -(2-ethylhexyl)-oxalat in DCM. Die Extraktionseffizienz wurde über die Massenbilanz aus den ICP-MS-Messwerten der wässrigen Phasen vor und nach der Extraktion berechnet. Extraktionsdauer: 20 min (20 °C).

Ursächlich für diesen Extraktionsverlauf ist wahrscheinlich die - wenn auch geringe - Löslichkeit von mP_{444} -(2-Ethylhexyl)-oxalat in Wasser. Anhand des Verlaufes der Extraktionseffizienz mit zunehmendem molaren Verhältnis von IL zu La^{3+} in Abbildung 4-25 sind die an der Extraktion beteiligten Komplexe $[REE(oxalat)]^{2+}$, $[REE(oxalat)_2]^+$ und $[REE(oxalat)_3]$ zumindest teilweise in Wasser löslich. Erst ab einem Molverhältnis von IL zu REE von drei wird vermehrt der hydrophobere at -Komplex $[REE(oxalat)_4]^-$ gebildet, was zum Anstieg der Extraktionseffizienz in diesem Bereich führt. Für eine effiziente Extraktion von LREE in eine organische Phase sind demnach vermutlich vier 2-Ethylhexyl-Reste in der Umgebung des REE erforderlich.

Neben der Extraktion eines REE wurde mit mP_{444} -(2-ethylhexyl)-oxalat erstmals auch die Separation von sechs REE versucht. Dazu wurden REE-Stammlösungen von La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} und Yb^{3+} so zusammen pipettiert, dass alle REE im etwa gleichen molaren Verhältnis zueinander vorlagen. Nach 20 Minuten Extraktion und fünf Minuten Phasentrennung wurde die wässrige Phase abgetrennt und per ICP-MS-Analytik auf deren REE-Anteile untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 4-26 zu sehen. Die REE-Anteile der organischen Phase wurden über die Massenbilanz (Gleichung (4) in Abschnitt 2.2.4) berechnet. Die Separationsfaktoren (β -Werte) der Extraktion sind in Tabelle 4-10 zusammengefasst. Die teils hohen β -Werte sind nicht direkt mit den Ergebnissen aus Abschnitt 4.7 vergleichbar, da nur sechs REE extrahiert wurden, was zu deutlich erhöhten β -Werten gegenüber den Separationen mit 14 REE führt, da die Konkurrenz zwischen 14 REE um die Extraktormoleküle wesentlich höher ist.

4 Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 4-10: Separationsfaktoren der Extraktion von REE durch $mP_{444}-(2\text{-ethylhexyl})\text{-oxalat}$ in DCM.

Molares Verhältnis von IL zu REE: 4.30;

Extraktionsdauer: 20 min (20 °C).

REE	Ce	Nd	Sm	Eu	Yb
La	5.68	14.9	23.4	19.7	50.5
Ce		2.62	4.12	3.47	8.89
Nd			1.58	1.33	3.40
Sm				0.84	2.16
Eu	Extr.-Effizienz: 30.6%				2.56

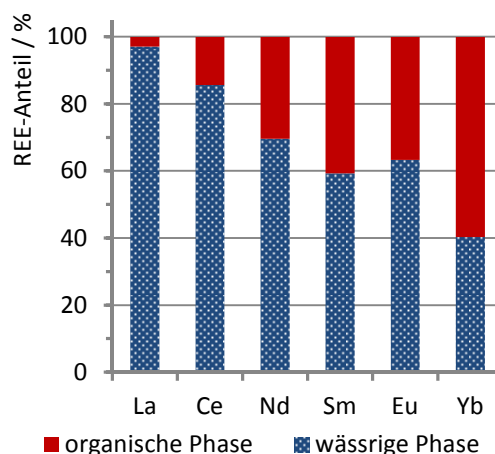


Abbildung 4-26: REE-Anteile beider Phasen nach Extraktion durch $mP_{444}-(2\text{-ethylhexyl})\text{-oxalat}$ in DCM. Die Extraktionseffizienz wurde über die Massenbilanz aus den ICP-MS-Messwerten der wässrigen Phasen vor und nach der Extraktion berechnet.

Aus den erhaltenen Daten wird die Selektivität von $mP_{444}-(2\text{-ethylhexyl})\text{-oxalat}$ hin zu HREE deutlich. Dieses Extraktionsverhalten ist typisch für Sauerstoff basierte Extraktoren in der REE-Separation und trifft auch auf $CA-12^{[90]}$, $CMPO^{[133]}$, $Htta^{[149]}$ und Phosphorsäureester^[136] basierte Extraktoren zu (vgl. Abschnitt 2.2.5 und 2.3). Bei einem Molverhältnis von IL zu REE von 4.30 wäre bei der Extraktion des *at*-Komplexes $[REE(oxalat)_4]^-$ jedoch mit einer vollständigen Extraktion zu rechnen. Die erhaltene Effizienz von 30.6% stimmt aber gut mit der Extraktionseffizienz aus Abbildung 4-25 überein, was auch in diesem Experiment auf das Auswaschen der IL in die wässrige Phase bzw. auf die Bildung von wasserlöslichen REE-oxalat-Komplexen hindeutet.

Dieses Auswaschen der IL in die wässrige Phase während der Extraktion kann mit der - wenn auch geringen - Löslichkeit der IL in Wasser erklärt werden. Ein hydrophober 2-Ethylhexyl-Rest ist bei einer derart polaren Kopfgruppe wie Oxalat offensichtlich zu wenig, um das Auswaschen zu unterbinden. Zusätzlich unterliegen die Alkyl-oxalate einer langsamen Hydrolyse zum Alkohol und freien Oxalat (vgl. Abschnitt 4.2.4). Das freiwerdende Oxalat fällt REE aus den Lösungen der Extraktion aus und unterbindet somit die 2-Phasen-Extraktion. Beide Faktoren schließen die technische Anwendung Alkyl-oxalat basierter ILs in einem wässrigen 2-Phasen-Separationsprozess mit Rückgewinnung des Extraktors aus!

Extraktionen von Seltenerdmetallen durch $Di(2\text{-ethylhexyl})\text{-oxamat}$ basierte Ionische Flüssigkeiten

Die fortschreitenden Synthesen neuer hydrophober und gegen Hydrolyse stabiler Dialkyl-oxamat basierter ILs und deren Löslichkeitstests in organischen Lösungsmitteln und Wasser ermöglichten eine Weiterentwicklung in der REE-Extraktion. Erste Einblicke in die

Extraktion von REE durch Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierte ILs wurden zunächst durch Extraktion einzelner REE erhalten. Analog zu Abbildung 4-25 wurde das Molverhältnis von IL zu REE schrittweise erhöht, um das Extraktionsverhalten Dialkyl-oxamat basierter ILs zu testen.

In Abbildung 4-27 sind die Extraktionen von La^{3+} durch Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierte ILs mit unterschiedlichen C_xmim -Kationen zusammengefasst. Der Einfluss des IL-Kations auf das Extraktionsverhalten der IL ist deutlich zu erkennen. Bei gleichbleibendem Molverhältnis von IL zu REE nimmt die Extraktionseffizienz mit zunehmend länger werdender Alkylkette des C_xmim -Kations deutlich ab. Dieser stark negative Einfluss auf die Extraktionseffizienz mit zunehmend hydrophobem Charakter des IL-Kations ist ein starkes Indiz für einen reinen Kationenaustausch als Extraktionsmechanismus. Zu berücksichtigen ist dabei, dass bei den gewählten Bedingungen die Löslichkeitsgrenzen der jeweiligen C_xmim -chloride in Wasser nicht überschritten wurden.^[183] Der Extraktionsmechanismus wird in Abschnitt 4.10 eingehender diskutiert.

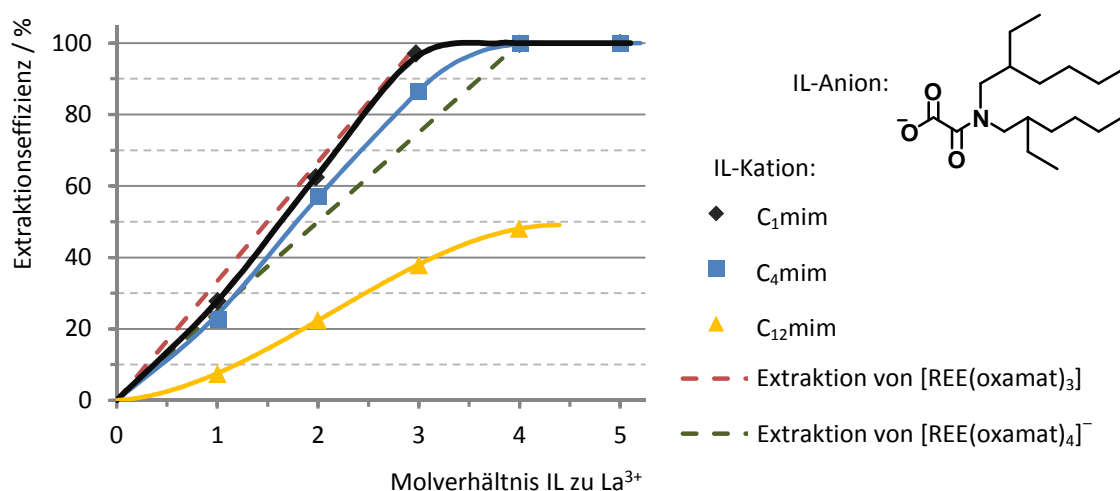


Abbildung 4-27: Extraktionseffizienz von La^{3+} in Abhängigkeit des IL-Kations in DCM.

Verwendetes IL-Anion: Di(2-ethylhexyl)-oxamat. Die Extraktionseffizienz wurde über die Massenbilanz aus den ICP-MS-Messwerten der wässrigen Phasen berechnet. Extraktionsdauer: 20 min (20 °C).

Die wichtigere Information in Abbildung 4-27 ist die Tatsache, dass der Neutralkomplex $[\text{La}(\text{oxamat})_3]$ für eine zuverlässige und vollständige Extraktion in die organische Phase ausreichend ist. Die Extraktion von La^{3+} durch C_1mim -di(2-ethylhexyl)-oxamat verläuft eindeutig entlang der theoretischen Extraktionslinie für einen $[\text{REE}(\text{oxamat})_3]$ -Komplex. Im Fall von C_{12}mim -di(2-ethylhexyl)-oxamat ist die geringere Extraktionseffizienz vermutlich mit der vermehrten Bildung von *at*-Komplexen $[\text{REE}(\text{oxamat})_4]^-$ und $[\text{REE}(\text{oxamat})_5]^{2-}$ zu erklären, da die Extraktionseffizienz mit zunehmendem Molverhältnis von IL zu REE deutlich unter der Erwartungslinie einer 4 zu 1 Extraktion verläuft. Die Bildung von *at*-Komplexen ist demnach eine Folge der hydrophoben Eigenschaften des IL-Kations, und nicht des zu extrahierenden REE. La^{3+} begünstigt zwar durch seinen großen Ionenradius die Koordination von vier oder fünf Oxamat-Liganden, drei Oxamat-Liganden sind für eine effiziente Extraktion in DCM aber ausreichend.

4 Diskussion der Ergebnisse

Neben dem Einfluss des IL-Kations wurde auch der Einfluss des zu extrahierenden REE auf die Extraktionseffizienz untersucht: In Abbildung 4-28 sind Extraktionsreihen von La^{3+} , Eu^{3+} und Yb^{3+} durch $\text{C}_4\text{mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat}$ gezeigt. Die Extraktionsreihe mit Yb^{3+} wurde auf Grund präparativer Schwierigkeiten unvollständig ab einem Molverhältnis von IL zu REE von 3 durchgeführt. Eigentlich war ein Verlauf zwischen La^{3+} und der vollständigen Extraktion von Yb^{3+} erwartet worden, da mit zunehmender Ordnungszahl der REE deren Ladungsdichte steigt und damit eine stärkere Wechselwirkung zwischen REE-Kation und Oxamat-Anion auftritt. Zur Klärung des unerwarteten Reaktionsverlaufes von Eu^{3+} im Vergleich zu La^{3+} wurden keine weiteren Experimente in Angriff genommen, da ein weiteres Problem mit dem verwendeten Lösungsmittel DCM aufgetreten ist.

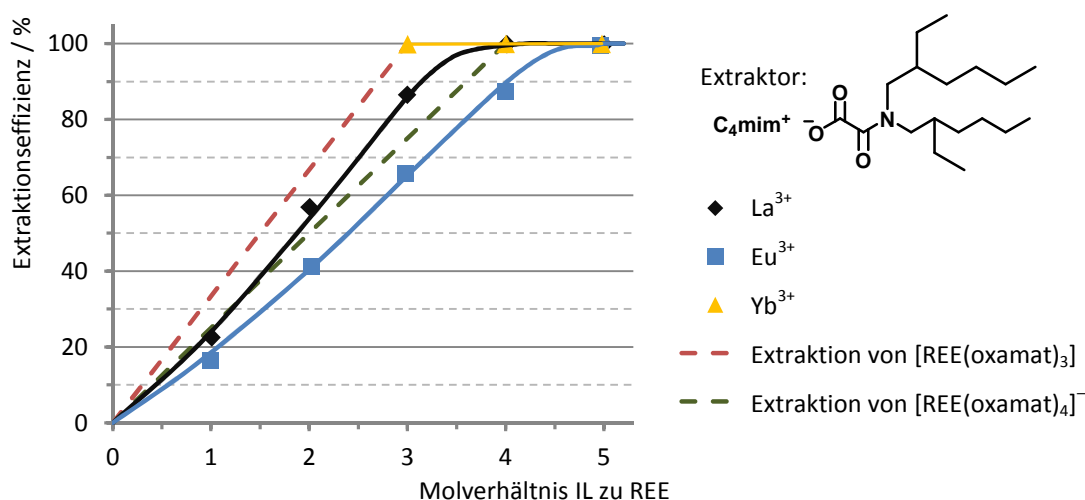


Abbildung 4-28: Extraktion von REE durch $\text{C}_4\text{mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat}$ in DCM. Die Extraktionseffizienz wurde über die Massenbilanz aus den ICP-MS-Messwerten der wässrigen Phasen berechnet.
Extraktionsdauer: 20 min (20 °C).

Während der Lagerung der IL-Stammlösung beim Kooperationspartner über einen längeren Zeitraum wurde vermutlich eine ungewollte Nebenreaktion zwischen Dialkyl-oxamat-Anion und dem Lösungsmittel DCM festgestellt: Analog zu der von HOLMBERG 1975 beschriebenen Reaktion von Tetrabutylammonium-alkylcarboxylaten in der Hitze mit DCM zu den Methylendialkyl-carboxylaten^[184] reagieren Dialkyl-oxamate und vermutlich auch Alkyl-oxalate mit DCM zu entsprechenden Methylene-dioxamaten und -oxalaten.

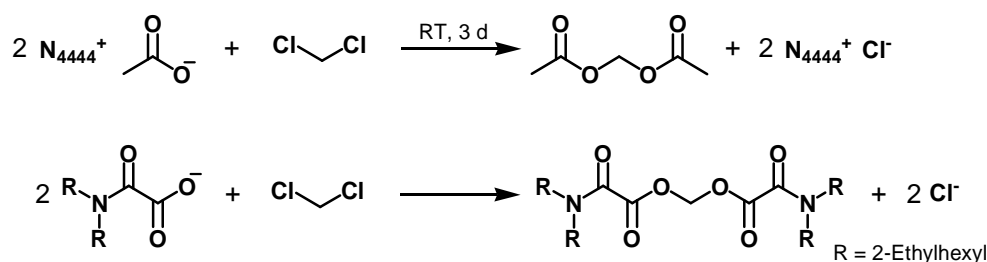


Abbildung 4-29 oben: Reaktion von Tetrabutylammonium-acetat mit DCM zu Methylendiacetat;^[185]
unten: Vermutlich beobachtete Nebenreaktion von Di(2-ethylhexyl)-oxamat mit DCM.

Ob neutrale Verbindungen mit Oxamatgruppen, vergleichbar zum Nebenprodukt aus Abbildung 4-29, die Extraktion von REE in eine organische Phase beeinflussen, wird in Abschnitt 4.7.1 eingehend besprochen. Aus diesem Grund wurden keine weiteren Experimente mit Methylen-dioxamaten an dieser Stelle durchgeführt. Vergleichbare Reaktionen der eigens angesetzten Stammlösungen konnten bei der Lagerung unter Lichtausschluss bei 4 °C über vier Monate nicht beobachtet werden.

Umweltpolitische Bedenken gegenüber chlorierten Lösungsmitteln, der hohe Dampfdruck von DCM mit den damit verbundenen präparativen Hürden und der Mangel an Inertheit gegenüber Nukleophilen waren die Gründe für die Suche nach einem alternativen organischen Lösungsmittel als zweite Phase.

4.5 Extraktion eines Seltenerdmetalls in Toluol

Die Vermeidung flüchtiger chlorierter Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel führt zu geringen Emissionen und verbessert die Umweltverträglichkeit einer potentiellen industriellen Anwendung. Auch präparativ stellt Toluol einen Fortschritt gegenüber der Verwendung von DCM dar, da Toluol den deutlich niedrigeren Dampfdruck hat wodurch das Abwiegen der organischen Phasen für die Extraktionsexperimente erheblich vereinfacht wird. Auch bleiben die IL-Konzentrationen der Stammlösungen über längere Zeiträume konstant, da weniger Lösungsmittel verdampft und die getesteten IL-Klassen im Gegensatz zu Dichlormethan nicht mit Toluol reagieren (vgl. Abbildung 4-29).

Bei allen Extraktionen mit Toluol als organische Phase wurde auch der REE-Gehalt der organischen Phase per ICP-MS-Analytik ermittelt, wenn nicht anders angegeben. Die Probenaufbereitung der organischen Phase durch einen Perchlorsäure-Aufschluss wurde durch *Know-how* des Kooperationspartners ermöglicht. Dieser Aufschluss der organischen Phase ist für die Bestimmung der REE-Gehälter per ICP-MS-Analyse zwingend nötig, da diese Analytik ausschließlich auf wässrige Proben ausgelegt ist (siehe auch Abschnitt 2.2.4).

Um erste Einblicke in die Extraktion mit Toluol als organische Phase zu erhalten und um das neue Aufschlussverfahren der organischen Phase zu testen, wurden zunächst Extraktionen eines REE durch Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierte ILs durchgeführt. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander und mit den Extraktionen aus Abschnitt 4.4 sind in den Abbildungen die gestrichelten Linien der theoretischen Extraktionseffizienzen mit zunehmendem Molverhältnis von IL zu REE für die Extraktion des $[\text{REE}(\text{IL-Anion})_3]$ -Komplexes (braun) und des *at*-Komplexes $[\text{REE}(\text{IL-Anion})_4]^-$ (grün) im

4 Diskussion der Ergebnisse

statistischen stöchiometrischen Mittel eingezeichnet. Die für jede Extraktion angegebene Massenbilanz entspricht der Summe der REE-Anteile beider Phasen nach der Extraktion und ist relativ zur REE-Menge der wässrigen Phase vor der Extraktion angegeben (vgl. Gleichung (2) in Abschnitt 2.2.4). Die REE-Menge vor der Extraktion wurde auf 100% normiert. Auf Grund der Hydrolyse der Alkyl-oxalate wurde diese Verbindungsklasse nicht weiter als Extraktor berücksichtigt.

Die Extraktionseffizienz von Ce^{3+} durch C_1mim -di(2-ethylhexyl)-oxamat verläuft mit zunehmendem Molverhältnis von IL zu REE analog zu der Extraktion von La^{3+} durch die gleiche IL in DCM als organische Phase (vgl. Abbildung 4-27).

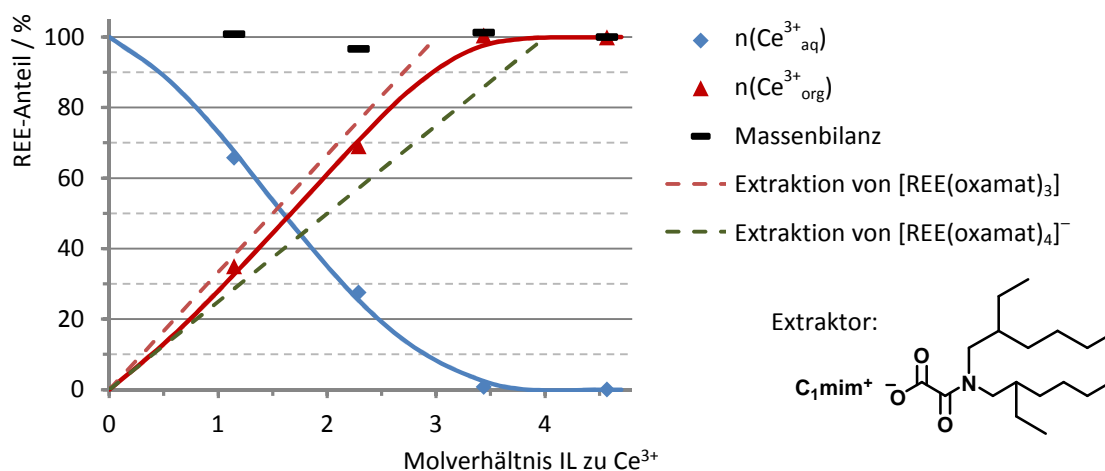


Abbildung 4-30: Extraktion von Ce^{3+} durch C_1mim -di(2-ethylhexyl)-oxamat in Toluol.
Extraktionsdauer: 20 min (20 °C).

Auch in Toluol scheint der neutrale Komplex $[\text{REE}(\text{oxamat})_3]$ die vorherrschende REE-Verbindung in der organischen Phase zu sein, da die Zunahme der Effizienz mit dem Verhältnis von IL zu REE sehr nahe am theoretischen Verlauf der Extraktion des $[\text{REE}(\text{oxamat})_3]$ -Komplexes (braun gestrichelte Linie) liegt.

Vergleichbar verläuft die Zunahme der Extraktionseffizienz von Ce^{3+} durch C_4mim -di(2-ethylhexyl)-oxamat in Toluol mit zunehmendem Molverhältnis von IL zu REE, gezeigt in Abbildung 4-31. Auch diese Extraktionsserie bestätigt die Extraktion des neutralen Komplexes $[\text{REE}(\text{oxamat})_3]$, da die Extraktionseffizienz sehr nah am theoretischen Verlauf einer 3 zu 1 Extraktion liegt.

Erfreulich bei beiden Extraktionsserien aus Abbildung 4-30 und Abbildung 4-31 ist die Genauigkeit der Massenbilanz. Alle acht einzelnen Extraktionen weisen eine Massenbilanz um 100% auf. Geringe Abweichungen bis $\pm 3.2\%$ zwischen den dreifach bestimmten Messwerten sind der Messungenauigkeit der ICP-MS-Analytik geschuldet. In der Literatur wird dieser Wert mit 5% angegeben.^[135,186]

Neben Ce^{3+} wurden auch Extraktionsserien von Er^{3+} durch Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierten ILs durchgeführt. In Abbildung 4-32 sind alle fünf Messreihen zusammengefasst.

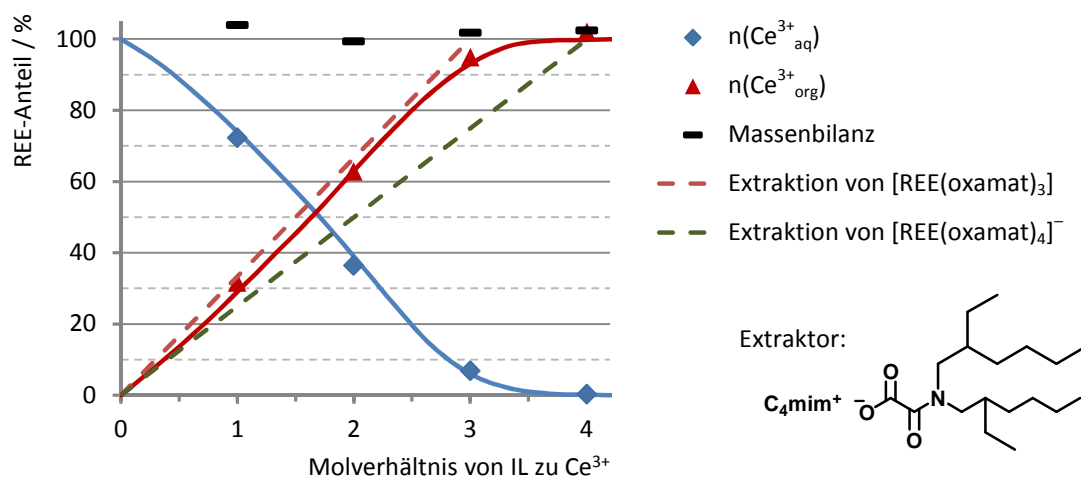


Abbildung 4-31: Extraktion von Ce^{3+} durch C_4mim -di(2-ethylhexyl)-oxamat in Toluol.
Extraktionsdauer: 20 min (20 °C).

Besonders die Extraktionen mit hydrophilen IL-Kationen wie C_1mim und C_4mpyr liegen im Extraktionsverlauf mit zunehmendem Molverhältnis von IL zu REE nah an der berechneten 3 zu 1 Linie eines $[\text{REE}(\text{oxamat})_3]$ -Komplexes. Mit zunehmend hydrophoberen IL-Kationen fällt die Extraktionseffizienz und nähert sich der 4 zu 1 Geraden. Dieser Trend ist mit der Verteilung des IL-Kations zwischen den beiden Phasen erklärbar: Je hydrophober das IL-Kation, desto eher werden lipophile $[\text{REE}(\text{oxamat})_4]^-$ -Komplexe gebildet, um ein IL-Kation-Äquivalent zum Ladungsausgleich in der organischen Phase zu halten. Ein vergleichbarer Trend wurde zuvor schon mit DCM als organische Phase bei der Extraktion von La^{3+} durch C_{12}mim -di(2-ethylhexyl)-oxamat beobachtet (vgl. Abbildung 4-27).

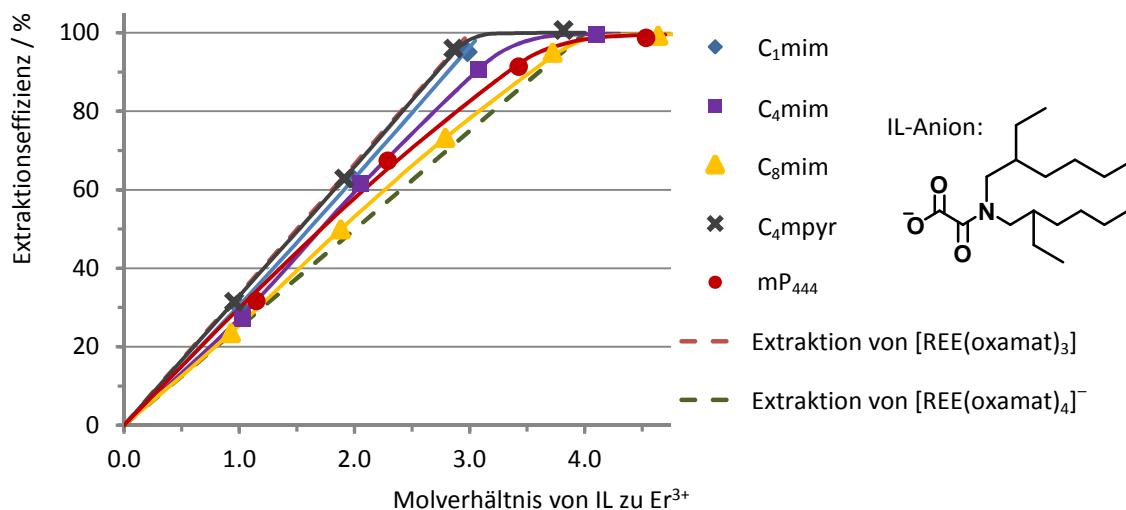


Abbildung 4-32: Abhängigkeit der Extraktionseffizienz von Er^{3+} vom Molverhältnis von IL zu REE.
Extraktionsdauer: 20 min (20 °C). Aus Gründen der Übersicht wurden lediglich die Er^{3+} -Werte der organischen Phase abgebildet.

Um mehr Informationen über die extrahierten REE-oxamat-Komplexe zu erhalten, wurden NMR-Spektren der organischen und wässrigen Phase nach einer Extraktion mit *d*8-Toluol

als organische Phase und D₂O als polare Phase gemessen. Um die Verbreiterung der Signale in den NMR-Spektren durch paramagnetische REE zu vermeiden, wurde La³⁺ durch C₁mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat extrahiert. Die Extraktionseffizienz von 55% bei einem Molverhältnis von IL zu REE von zwei entspricht recht gut der Effizienz mit Toluol aus Abbildung 4-30. ¹³C-NMR-Spektren der reinen IL (1), der organischen Phase (2) und der wässrigen Phase (3) nach der Extraktion sind in Abbildung 4-33 zusammengestellt.

Klar erkennbar enthält die wässrige Phase (3) lediglich das IL-Kation, wie für den Kationen-Austauschmechanismus erwartet. Im Spektrum der organischen Phase (2) können nach der Extraktion keine Signale des IL-Kations ausgemacht werden. Bestätigt wird diese Tatsache auch durch das ¹H-NMR-Spektrum der gleichen Phase. Dies beweist, dass das IL-Kation vollständig gegen La³⁺ ausgetauscht wurde. Eine weitere wichtige Erkenntnis dieses Experimentes ist, dass keine Signale des IL-Anions in der wässrigen Phase erkennbar sind. Dies beweist, dass zwei 2-Ethylhexyl-Reste pro Anion ausreichen, um das Auswaschen effektiv zu verhindern, obwohl die Menge an IL keine vollständige Extraktion ermöglicht. Auf Grund des Überschusses von La³⁺ denkbare REE-oxamat-Komplexe [REE(oxamat)]²⁺ oder [REE(oxamat)₂]⁺ treten entweder nur in geringen Konzentrationen unterhalb der Detektionsgrenze der NMR-Analytik auf oder sind vermutlich nur an der Phasengrenze existent.

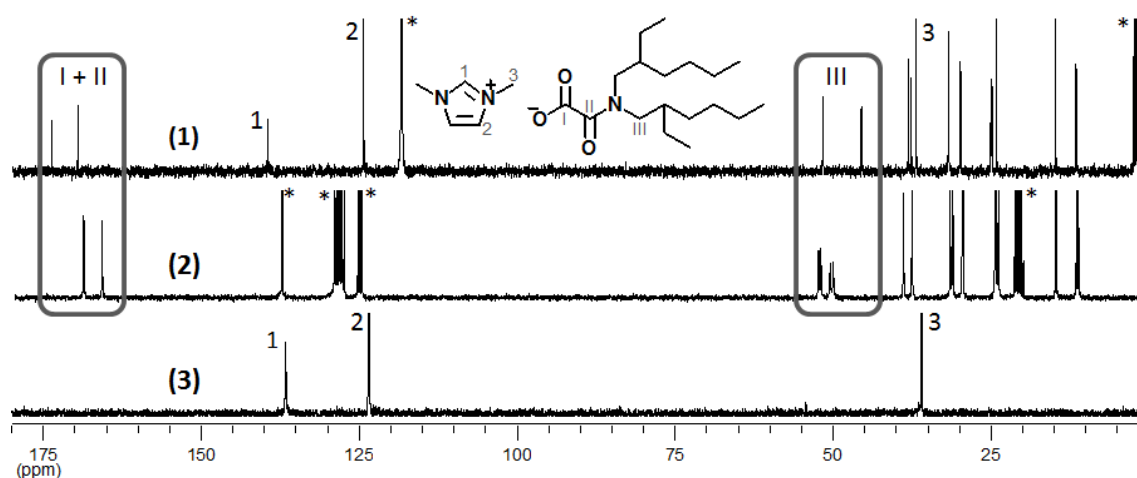


Abbildung 4-33: (1) ¹³C-NMR-Spektrum (75.5 MHz, 20 °C) von C₁mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat in CD₃CN, (2) ¹³C-NMR-Spektrum (75.5 MHz, 20 °C) der organischen Phase in *d*8-Toluol nach der Extraktion von La³⁺, (3) ¹³C-NMR-Spektrum (75.5 MHz, 20 °C) der wässrigen Phase in D₂O nach der Extraktion von La³⁺.

Die Extraktion von REE-chloro-Komplexen durch C₁mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat ist wenig wahrscheinlich, da die Extraktion von La³⁺ bei einem molaren Verhältnis von IL zu REE von 1.81 eine Effizienz von 54.9% erreicht. Bei diesem molaren Verhältnis sollte die vollständige Extraktion eines [REE(Cl)(oxamat)₂]-Komplexes eine Effizienz von 90.5% aufweisen. Da in den NMR-Spektren der organischen Phase (¹³C-NMR-Spektrum (2) in Abbildung 4-33 und ¹H-NMR-Spektrum (2) in Abbildung 4-84) keine Signale dem IL-Kation zugeordnet werden können, ist die Existenz von [REE(Cl)(oxamat)₃]C₁mim-Komplexen und freien IL-Äquivalenten in der organischen Phase in größeren Konzentrationen auszuschließen. Auch der Ladungsausgleich von [REE(Cl)(oxamat)₃]⁻ durch

$[\text{REE}(\text{oxamat})_2]^+$ -Komplexe sollte eine deutlich höhere Extraktionseffizienz von etwa 72% aufweisen.

Auffällig sind die zwei scharfen Singulets der Carbonyl-Kohlenstoffkerne I und II aus Spektrum (2). Beide Signale sind im Vergleich zur reinen IL um etwa 5 ppm in Richtung Hochfeld verschoben und könnten auf eine Komplexierung von La^{3+} hinweisen. Die bisherigen Ergebnisse deuten darauf hin, dass nicht nur ein neutraler $[\text{REE}(\text{oxamat})_3]$ -Komplex eine Rolle in der Extraktion spielt, sondern auch geladene Komplexe. Erwartbar wären daher mehrere oder zumindest stark verbreitete Signale für beide Carbonyl-Kohlenstoffkerne. Eine mögliche Erklärung ist der schnelle Austausch der Liganden, der auf der NMR-Zeitskala nicht aufgelöst werden kann. Dies würde einen hochdynamischen Mechanismus während der Extraktion andeuten, der so bislang nicht in der Literatur diskutiert wurde.

Die Ergebnisse der Extraktionen mit Toluol als organische Phase gleichen den Ergebnissen der Extraktionen aus Abschnitt 4.4 mit DCM als organische Phase. Der Wechsel des Lösungsmittels von DCM zu Toluol hat demnach keinen nennenswerten Einfluss auf den Extraktionsmechanismus von REE durch Dialkyl-oxamat basierte ILs. Aus diesem Grund wurden alle weiteren Extraktionen mit Toluol als organische Phase durchgeführt.

Da auch bei den in Abbildung 4-32 zusammengefassten Extraktionen die Massenbilanzen vor und nach den Extraktionen sehr gut übereinstimmen und lediglich um die übliche Messtoleranz von etwa 5%^[145] schwanken, wurde an diesem Punkt der Arbeit auf die weitere Untersuchung der Extraktion einzelner REE verzichtet und der Fokus im Folgenden auf die Separation mehrerer REE gerichtet.

4.6 Konkurrenzexperiment

Die in den Abschnitten 4.4 und 4.5 beschriebenen Experimente zur Extraktion eines REE durch Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierte ILs deuten auf einen REE-Extraktorkomplex mit drei oder vier IL-Anionen im statistischen Mittel hin. Auch die NMR-Spektren aus Abbildung 4-33 lassen einen hochdynamischen Extraktionsprozess mit raschem Ligandenaustausch erahnen. Um einen tieferen Einblick in die Dynamik der Extraktion mit zwei und mehr REE zu erhalten, wurden folgende Konkurrenzexperimente durchgeführt: Im ersten Experiment wurden $[\text{Ce}(\text{oxamat})_x]^{3-x}$ als Vertreter der LREE in der organischen und Er-chlorid als Vertreter der HREE in der wässrigen Phase (vgl. 2. Extraktion, Abbildung 4-34) und beim zweiten Experiment $[\text{Er}(\text{oxamat})_x]^{3-x}$ in der organischen und Ce-chlorid in der wässrigen Phase (vgl. 2. Extraktion, Abbildung 4-35) vorgelegt. Beide Experimente sollten Informationen über den Austausch der REE zwischen beiden Phasen während der Extraktion liefern. Um eine an REE gesättigte organische Phase für die

4 Diskussion der Ergebnisse

Konkurrenzexperimente zu generieren, musste vorab das entsprechende REE vollständig in die organische Phase extrahiert werden. Diese Extraktionen sind in Abbildung 4-34 und Abbildung 4-35 jeweils als 1. Extraktion in grau angegeben. Jede Extraktion wird durch zwei sich berührende Pfeile symbolisiert: Der **roten** Pfeil für die organische und der **blauen** Pfeil für die wässrige Phase. Dabei beschreibt die Seite der Pfeilspitzen die Bedingungen nach und die andere Seite die Bedingungen vor der Extraktion.

Im Experiment aus Abbildung 4-34 wurde in der 2. Extraktion eine Ce^{3+} -beladene organische Phase mit einer wässrigen Er^{3+} -Phase vermengt. Nach 60 Minuten wurde die Extraktion gestoppt, die Phasen separiert und der REE-Gehalt beider Phasen per ICP-MS-Analyse bestimmt:

Von den eingesetzten $145.8 \mu\text{mol Ce}^{3+}$ verbleiben nach der Extraktion lediglich 10% in der organischen Phase. Im Gegenzug werden 44% des eingesetzten Er^{3+} aus der wässrigen in die organische Phase extrahiert. Dieser Austausch von Ce^{3+} gegen Er^{3+} während der Extraktion zwischen beiden Phasen ist durch einen dynamischen Ligandenaustausch erklärbar. Er^{3+} wird dabei bevorzugt in die organische Phase extrahiert, was die erwartete Selektivität hin zu HREE von Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierten ILs bestätigt.

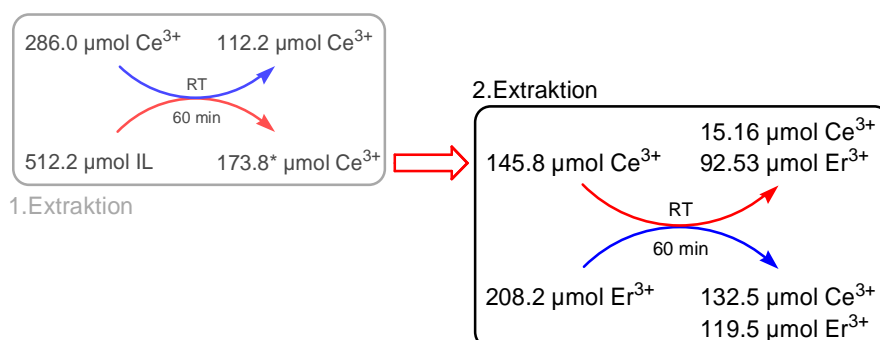


Abbildung 4-34: Konkurrenzexperiment: Austausch von Ce^{3+} durch Er^{3+} zwischen organischer Phase (rot**) und wässriger Phase (**blau**). * Wert wurde aus der Massenbilanz berechnet.**

Auch im zweiten Konkurrenzexperiment aus Abbildung 4-35, bei dem Er^{3+} als Oxamat-Komplex in der organischen und Ce^{3+} als Chlorid in der wässrigen Phase vorgelegt wurden, konnten nach der Extraktion beide REE in beiden Phasen nachgewiesen werden.

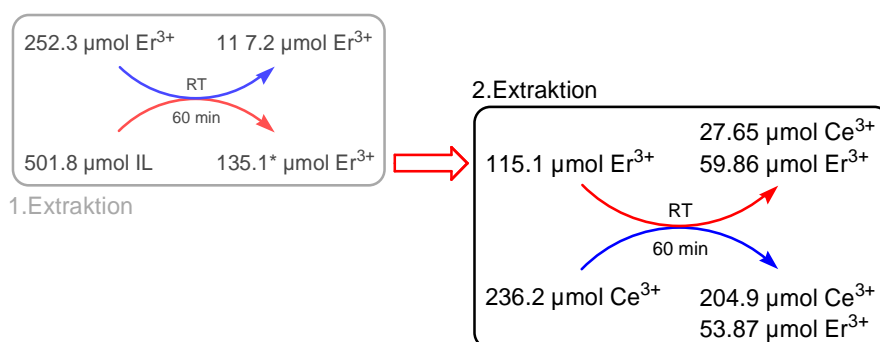


Abbildung 4-35: Konkurrenzexperiment: Austausch von Er^{3+} durch Ce^{3+} zwischen organischer Phase (rot**) und wässriger Phase (**blau**). * Wert wurde aus der Massenbilanz berechnet.**

Trotz eines doppelten Überschusses an Ce^{3+} in der wässrigen Phase wurden lediglich 12% Ce^{3+} in die organische Phase extrahiert. Dieser geringe Prozentsatz ist durch die Selektivität von Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierten ILs hin zu HREE erklärbar. Gleichzeitig verbleiben etwa 52% Er^{3+} in der organischen Phase. Dieser Austausch von REE entgegen der Selektivität des Extraktors ist ein weiteres Indiz für steten Ligandenaustausch zwischen den an der Extraktion beteiligten REE-Ionen.

Da in beiden Konkurrenzexperimenten die REE während der Extraktion zwischen den Phasen ausgetauscht wurden, ist davon auszugehen, dass in die organische Phase extrahierte REE durch erneuten Ligandenaustausch wieder zurück in die wässrige Phase rückextrahiert werden können. Wie schnell dieser Austausch ist, konnte an dieser Stelle nicht geklärt werden. Sicher ist aber, dass gebildete $[\text{REE}(\text{oxamat})_x]^{3-x}$ -Komplexe mit zunehmender Ordnungszahl des REE-Zentralatoms inerte gegen den Ligandenaustausch werden, da Er^{3+} in beiden Konkurrenzexperimenten bevorzugt extrahiert wurde. Dies ist mit der zunehmenden Ladungsdichte der REE innerhalb der Periode erklärbar, was zu einer stärkeren elektrostatischen Anziehung zwischen den Ionen führt, was die Barriere des Ligandenaustausches erhöht. Eine kovalente Interaktion mit Liganden, vergleichbar mit den Übergangsmetallen, ist bei REE nicht möglich, weil die Wechselwirkungen auf rein elektrostatische Anziehungskräfte beschränkt sind.^[99]

Bei diesen Konkurrenzexperimenten konnten keine thermodynamischen Daten über die Stabilität der Ce^{3+} - und Er^{3+} -Komplexe erhalten werden, da das beobachtete System sich wahrscheinlich nicht im Gleichgewicht befunden hat. Dies beweisen weitere Experimente in Abschnitt 4.7.3.

4.7 Separation von Seltenerdmetallen in Toluol

Neben der Synthese der Extraktoren war die Entwicklung eines Separationsprozesses das zweite Hauptziel dieser Arbeit. Über die Eignung von Alkyl-oxalat, Alkyl-oxamat oder Dialkyl-oxamat basierten ILs als Extraktoren hinaus sollten vor allem die Extraktionsparameter systematisch auf ihren Einfluss in der Extraktion untersucht und optimiert werden. Um aussagekräftige Ergebnisse zu generieren, wurden, wenn nicht anders angegeben, alle vierzehn REE von La bis Lu (ohne Pm) als Chloride in nahezu äquimolaren Mengen eingesetzt. Bei allen Extraktionsexperimenten in diesem Abschnitt wurde Toluol als organisches Lösungsmittel verwendet, da in der Literatur einige ILs wie CA-12 oder CA-100 (vgl. Abbildung 2-16) in diesem Lösungsmittel sehr gute Extraktionseffizienzen erreichten.^[90] Um die einzelnen Parameter einer solchen 2-Phasen-Extraktion genauer zu verstehen, wurden in den folgenden Abschnitten 4.7.1 bis 4.7.8 diese Parameter separat voneinander auf ihren Einfluss auf die Selektivität und die Effizienz getestet. Der durch Kombination aller optimierten Extraktionsbedingungen erwartete Synergieeffekt wird in Abschnitt 4.7.9 diskutiert.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Resultate dieser Arbeit untereinander wurden aus den Separationsfaktoren jeder Extraktion drei eigens erdachte Selektivitätswerte berechnet (vgl. Tabelle 4-11). Die Auswahl dieser drei Selektivitätswerte soll einen besseren Überblick über die Selektivitätsverteilung einer Extraktion ermöglichen und alle relevanten Informationen kurz zusammenfassen.

- ⇒ Die Summe der Separationsfaktoren benachbarter REE ($\Sigma_{n_{\text{REE}}/n-1_{\text{REE}}}$) vermittelt einen Einblick über das Trennvermögen direkt benachbarter REE des Extraktionsexperimentes und zeigt, ob diese Extraktion zur Darstellung sortenreiner REE angewendet werden kann. Zur Berechnung von $\Sigma_{n_{\text{REE}}/n-1_{\text{REE}}}$ werden die β -Werte benachbarter REE (gelb markierte Zellen in Tabelle 4-11) summiert.
- ⇒ Die Summe der Separationsfaktoren von REE gegen La ($\Sigma_{\text{REE}/\text{La}}$) hebt die Selektivität einer Extraktion hin zu LREE oder HREE hervor. $\Sigma_{\text{REE}/\text{La}}$ entspricht der Summe der $\beta_{\text{REE}/\text{La}}$ -Werte (grün-kursiv geschriebenen β -Werte der zweiten Zeile in Tabelle 4-11).
- ⇒ Die Summe aller Separationsfaktoren (Σ_{total}) gibt einen Gesamtüberblick über die Selektivität und stellt gleichzeitig den Selektivitätswert dar, der am geringsten von Messfehlern beeinflusst wird. Durch Summierung aller 91 β -Werte einer Separationsfaktortabelle einer Extraktion wird Σ_{total} erhalten.

Auf diese Weise soll der übliche Vergleich einzelner β -Werte der Extraktionen durch die Summe vieler β -Werte ersetzt werden, um Fehlinterpretationen durch Messfehler einzelner D -Werte in der üblichen Toleranz zwischen 5%^[145] und 10%^[187] zu verhindern.

Die Zahlenwerte in Klammern hinter der Benennung der drei Selektivitätsparameter in Tabelle 4-11 geben den Wert an, bei dem im Mittel keine Selektivität auftritt. Ist der Selektivitätsparameter kleiner als dieser Normierungswert, ist eine Selektivität hin zu den LREE zu beobachten, ist der Wert größer, wird eine Selektivität hin zu den HREE festgestellt. Da im Einzelfall auch konkrete β -Werte einer Extraktion von Bedeutung sein können, sind die Separationsfaktortabellen aller Extraktionen im Anhang in Abschnitt 8.1 gelistet.

Tabelle 4-11: Beispiel einer Separationsfaktortabelle
mit exemplarische Darstellung von $\Sigma n_{\text{REE}/n-1\text{REE}}$, $\Sigma_{\text{REE}/\text{La}}$ und Σ_{total}

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.86	2.83	3.63	7.50	8.86	7.14	12.5	16.2	18.5	24.0	34.3	49.5	52.3
Ce		1.52	1.96	4.04	4.77	3.85	6.75	8.72	9.95	12.9	18.5	26.7	28.2
Pr			1.28	2.65	3.14	2.53	4.44	5.73	6.54	8.48	12.1	17.5	18.5
Nd				2.07	2.44	1.97	3.45	4.46	5.09	6.60	9.44	13.7	14.4
Sm					1.18	0.95	1.67	2.16	2.46	3.20	4.57	6.61	6.97
Eu						0.81	1.41	1.83	2.08	2.70	3.87	5.59	5.90
Gd	$\Sigma n_{\text{REE}/n-1\text{REE}} (13)$						1.76	2.27	2.59	3.35	4.80	6.94	7.32
Tb								1.29	1.47	1.91	2.73	3.95	4.17
Dy	$\Sigma_{\text{REE}/\text{La}} (13)$								1.14	1.48	2.12	3.06	3.23
Ho										1.30	1.86	2.68	2.83
Er	$\Sigma_{\text{total}} (91)$										1.43	2.07	2.18
Tm												1.45	1.53
Yb													1.06

Zur Auffrischung der Fachbegriffe und zum besseren Verständnis der Zahlenwerte einer solchen Separationsfaktortabelle soll die Berechnung des Separationsfaktors im lila markierten Kästchen in Tabelle 4-11 exemplarisch erklärt werden:

Nach der Bestimmung der REE-Anteile der organischen und der wässrigen Phase ($n(\text{REE}_{\text{org}})$ und $n(\text{REE}_{\text{aq}})$) per ICP-MS-Analyse ist die Verteilung aller REE zwischen beiden Phasen bekannt. Aus diesen Daten kann die Graphik aus Abbildung 4-36 erhalten werden. Ebenfalls aus diesen Daten können die D -Werte jedes einzelnen REE errechnet werden. Der D -Wert eines REE entspricht laut Gleichung (3) in Abschnitt 2.2.4 dem Quotienten aus $n(\text{REE}_{\text{org}})$ und $n(\text{REE}_{\text{aq}})$ nach der Extraktion. Je kleiner der D -Wert eines REE ist, desto höher ist sein Anteil in der wässrigen Phase. Für dieses Beispiel werden die D -Werte von Dy und Nd benötigt:

$$D_{\text{Dy}} = \frac{n(\text{Dy}_{\text{org}})}{n(\text{Dy}_{\text{aq}})} = \frac{10.10 \text{ mmol}}{89.00 \text{ mmol}} = 0.11347$$

$$D_{\text{Nd}} = \frac{n(\text{Nd}_{\text{org}})}{n(\text{Nd}_{\text{aq}})} = \frac{2.52 \text{ mmol}}{98.97 \text{ mmol}} = 0.02543$$

4 Diskussion der Ergebnisse

Der Separationsfaktor β , ein Maß für die unterschiedlichen molaren Anteile zweier REE in beiden Phasen, wird laut Gleichung (6) in Abschnitt 2.2.4 als Quotient aus dem D -Wert des REE in der Kopfzeile aus Tabelle 4-11 und dem D -Wert des REE in der ersten Spalte, in diesem Beispiel also:

$$\beta = \frac{D_{\text{Dy}}}{D_{\text{Nd}}} = \frac{0.11347}{0.02543} = 4.46$$

Alle weiteren Interpretationen des β -Wertes ergeben sich aus der oben angeführten Gleichung.

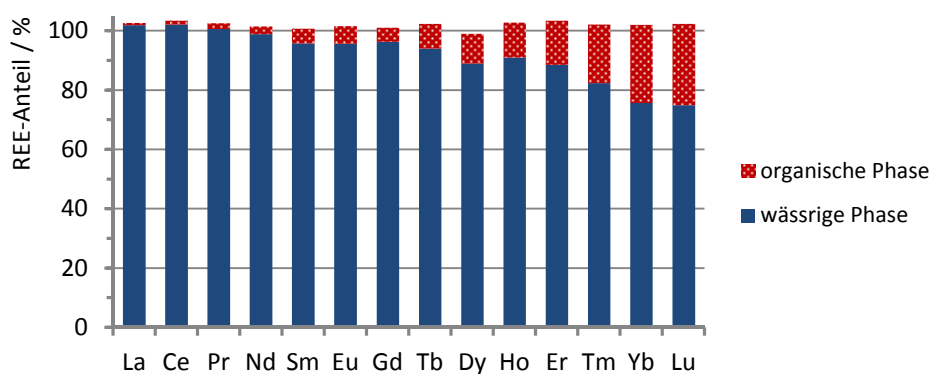


Abbildung 4-36: Exemplarische Verteilung der REE-Anteile beider Phasen nach einer Extraktion.

4.7.1 Einfluss des Anions der Ionischen Flüssigkeit auf die Extraktion

Den größten Einfluss auf das Extraktionsverhalten und damit auf die Selektivität übt der Extraktor selbst aus, in diesem Fall das IL-Anion. Die in Abschnitt 4.1 vorgestellte Synthesestrategie ermöglicht die Darstellung von drei IL-Anionklassen und einem neutralen Extraktor (vgl. Abbildung 4-37). Zur besseren Vergleichbarkeit wurde in allen vier getesteten Extraktorklassen der 2-Ethylhexyl-Reste als Alkylrest verwendet, da sich aus den vorangegangenen Extraktionen das Di(2-ethylhexyl)-oxamat als vielversprechender Extraktor herausgestellt hat. Als IL-Kation wurde in allen Fällen das Tributylmethylphosphonium-Kation (mP₄₄₄) verwendet.

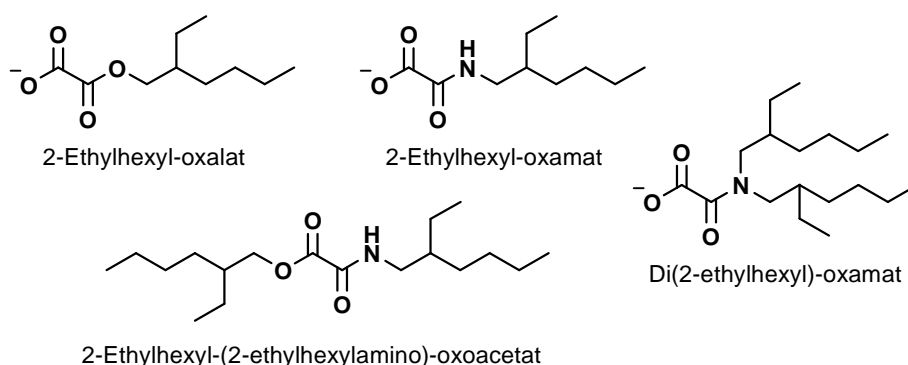


Abbildung 4-37: Alle vier getesteten Extraktor-Systeme im Überblick.

Die Extraktion durch 2-Ethylhexyl-(2-ethylhexylamino)-oxoacetat (neutraler Extraktor, NE) und durch eine Mischung von mP₄₄₄-di(2-ethylhexyl)-oxamat und NE im Verhältnis 3 zu 1 sollte vorrangig die Frage klären, ob symmetrisch substituierte Oxamide als Nebenprodukt der Synthese das Extraktionsverhalten von Di(2-ethylhexyl)-oxamat beeinflussen. Diese Tetraalkyl-oxamide machen mengenmäßig den größten Anteil der Verunreinigungen bei der Synthese der Anionenpräkursoren aus und müssen durch eine präparativ aufwändige Destillation nach der Synthese entfernt werden. Zusätzlich könnte auch die zeitraubende Abtrennung im Hochvakuum nach der Synthese der ILs deutlich verkürzt werden (vgl. Abschnitt 4.1.2), wenn Dialkylmethyl-oxamate keinen negativen Einfluss auf die Selektivität und Effizienz von Di(2-ethylhexyl)-oxamaten ausüben. Darüber hinaus könnte der Vergleich der beiden oben angesprochenen Extraktionen Hinweise auf den vorrangig extrahierten REE-Komplex geben.

Da bislang nicht eindeutig geklärt werden konnte, ob [REE(oxamat)₃]⁻ oder [REE(oxamat)₄]⁻-Komplexe extrahiert werden, könnte die Extraktionseffizienz der Extraktion durch eine Mischung aus IL und NE zeigen, ob zur koordinativen Absättigung an Stelle von [REE(oxamat)₄]⁻-Komplexen auch neutrale [REE(oxamat)₃(ne)]-Komplexe gebildet werden.

4 Diskussion der Ergebnisse

In Abbildung 4-38 sind die Selektivitätswerte der getesteten IL-Anionen zusammengestellt. Eindeutig erkennbar ist, dass das Dialkyl-oxamat-Anion die effektivste und vor allem selektivste der vier getesteten Extraktorklassen darstellt. So übertrifft das Di(2-ethylhexyl)-oxamat-Anion im Selektivitätswert Σ_{total} die anderen getesteten Extraktoren um das Vierfache. Wie die Separationsfaktortabelle im Anhang zeigt, nimmt die Affinität des Extraktors zu den HREE deutlich zu, erkennbar an der Zunahme von $\Sigma_{\text{REE/La}}$.

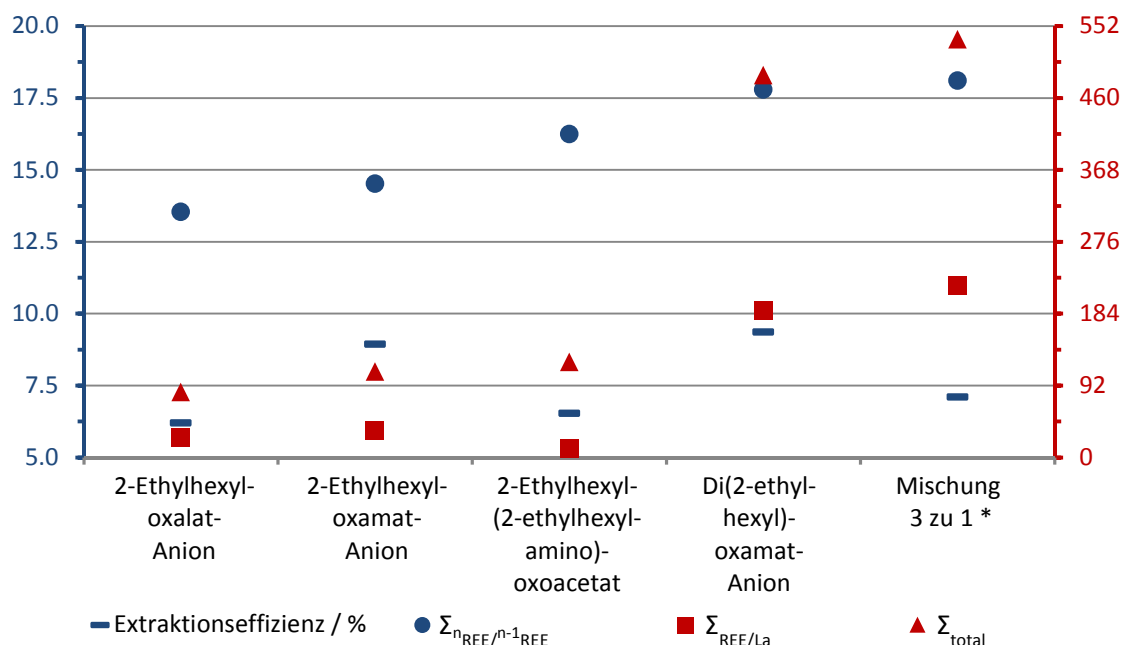


Abbildung 4-38: Einfluss des IL-Anions auf die Selektivität der Extraktion von REE.

* Mischung aus 3 eq Di(2-ethylhexyl)-oxamat und 1 eq 2-Ethylhexyl-(2-Ethylhexylamino)-oxoacetat.

Molverhältnis von IL : REE: 0.31, pH: 4.2, Extraktionsdauer: 20 min (20 °C).

Übereinstimmend mit den Extraktionen aus Abschnitt 4.4 ist die Extraktionseffizienz des 2-Ethylhexyl-oxalat-Anions vergleichsweise gering. Die niedrige Effizienz ist wahrscheinlich mit der Bildung größerer Mengen wasserlöslicher $[\text{REE}(\text{oxalat})]^{2+}$ - und $[\text{REE}(\text{oxalat})_2]^+$ -Komplexe erklärbar. Erst ein Überschuss an Oxalat fördert die Bildung von $[\text{REE}(\text{oxalat})_3]$ - und $[\text{REE}(\text{oxalat})_4]^-$ -Komplexen (siehe Abbildung 4-25), da anscheinend das Alkyl-oxalat-Anion nicht ausreichend basisch ist, um in nennenswerten Mengen $[\text{REE}(\text{oxalat})_3]$ - und $[\text{REE}(\text{oxalat})_4]^-$ -Komplexe zu bilden und in die organische Phase zu extrahieren. Die Bildung dieser extrahierbaren Komplexe wird durch den steten Ligandenaustausch zusätzlich erschwert. Hinzu kommt der starke Einfluss des IL-Kations auf die Extraktionseffizienz. Die in Abbildung 4-32 zusammengefassten Experimente zeigen einen deutlichen Rückgang der Effizienzen mit zunehmend hydrophoberem IL-Kation auch bei Di(2-Ethylhexyl)-oxamat basierten ILs. Auf Grund der Elektroneutralität werden bei der Entstehung eines $[\text{REE}(\text{oxalat})_x]^{3-x}$ -Komplexes gleichzeitig 3 Äquivalente $\text{mP}_{444}\text{-Cl}$ gebildet. Da $\text{mP}_{444}\text{-Cl}$ weder in Wasser noch in Toluol eine hohe Löslichkeit aufweist,^[183] wirkt dies einer effizienten Extraktion entgegen. Das bedeutet, dass die Wechselwirkung zwischen

REE und Alkyl-oxalat-Anionen nicht stark genug ist, um den Kationenaustausch in Abbildung 4-39 effizient zu gewährleisten.

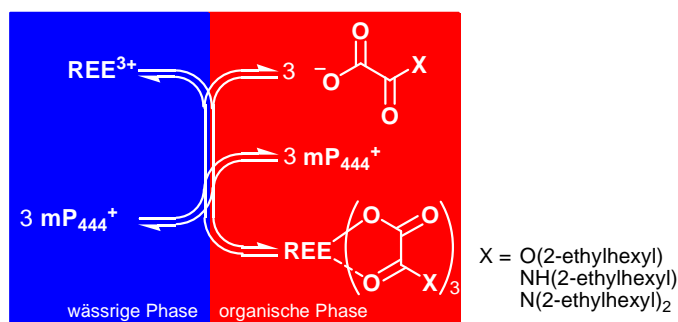


Abbildung 4-39: Gleichgewichte der an der Extraktion von REE beteiligten Ionen.

Diese These wird durch das Ergebnis der Extraktion von REE durch mP₄₄₄-2-Ethylhexyl-oxamat bestätigt. 2-Ethylhexyl-oxamat basierte ILs weisen eine den 2-Ethylhexyl-oxalat basierten ILs vergleichbare Löslichkeit in Wasser auf und sollten ebenfalls wasserlösliche [REE(oxamat)]²⁺- und [REE(oxamat)₂]⁺-Komplexe bilden. Die Effizienz von 8.9% liegt aber deutlich über der Effizienz der Extraktion von REE durch 2-Ethylhexyl-oxalat und ist in etwa so hoch wie die Effizienz der Extraktion von REE durch Di(2-ethylhexyl)-oxamat, welches nicht in Wasser löslich ist. Der einzige Unterschied zwischen 2-Ethylhexyl-oxalat und 2-Ethylhexyl-oxamat besteht in der unterschiedlich ausgeprägten Mesomeriestabilisierung von Ester- und Amidgruppe (vgl. Abbildung 4-40). Durch diese gesteigerte Stabilisierung erhält das Carbonylsauerstoffatom der Amid-Funktionalität eine erhöhte Ladungsdichte, wodurch eine verstärkte Wechselwirkung zu REE ermöglicht und der Aufbau eines [REE(oxamat)₃]-Komplexes gefördert wird.

Die Zunahme der Selektivität und Effizienz von Alkyl-oxalat über Alkyl-oxamat zu Dialkyl-oxamat wird also durch die zunehmende Ladungsdichte am Amid-Carbonylsauerstoffatom verursacht: Ist die in Abbildung 4-40 (links) gezeigte Resonanz bei Alkyl-oxalaten eher

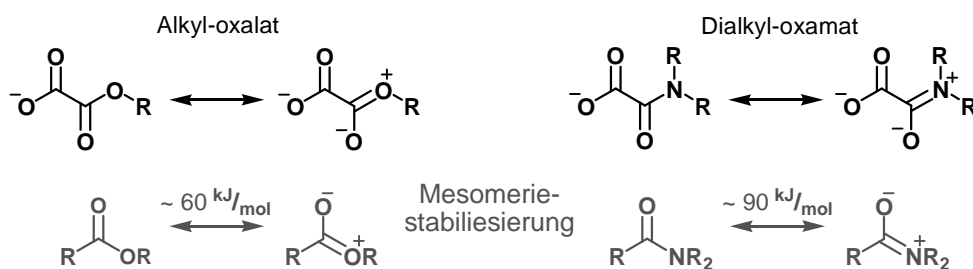


Abbildung 4-40: Mögliche mesomere Grenzformeln von Alkyl-oxalaten und -oxamaten.

Grau: Vergleichbare Mesomeriestabilisierung bei Estern (links) und Amiden (rechts).^[175]

schwach ausgeprägt, nimmt der Anteil der mesomeren Grenzformel am tatsächlichen Zustand im Fall der Alkyl-oxamate (rechts) stark zu. Bei den Alkyl- und Dialkyl-oxamaten räumt der +M-Effekt der Amino-Funktionalität der zwitterionischen Grenzstruktur eine stärkere Gewichtung ein. Von den Alkyl-oxamaten zu den Dialkyl-oxamaten wird dieser

Einfluss durch den positiven induktiven Effekt des zweiten Alkylrests zusätzlich leicht verstärkt. Diese Entschirmung zeigen auch ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen durch eine Verschiebung der des Signals des Amid-Kohlenstoffatoms in Richtung Tieffeld (vgl. Abschnitt 4.2.1). Durch diese erhöhte Ladungsdichte des Amid-Carbonylsauerstoffatoms werden ionische Wechselwirkungen zu harten Kationen, also HREE, bevorzugt.

Die Extraktion von REE durch 2-Ethylhexyl-(2-ethylhexylamino)-oxoacetat (NE) weist eine erstaunlich hohe Effizienz von 6.5% auf und liegt damit über der Effizienz von 2-Ethylhexyl-oxalat. Erklärbar ist die Extraktion von REE nur mit einem Wechsel des Extraktionsmechanismus vom Kationenaustausch zur Extraktion als REE-Ionenpaar, da NE keine echte negative Ladung trägt. Unter den leicht sauren pH-Bedingungen ist davon auszugehen, dass weder eine Protonierung noch eine Deprotonierung der Amid-Funktionalität stattfindet.^[175,188] Die Komplexierung von REE durch NE kann mit der in Abbildung 4-40 gezeigten Mesomeriestabilisierung der Amidgruppe und der damit einhergehenden erhöhten Ladungsdichte am Carbonylsauerstoffatom erklärt werden. Der vergleichsweise gute Wert für $\Sigma n_{\text{REE}}/n_{-1\text{REE}}$ von 16.2 ist vermutlich auf einen Messfehler des Wertes für Tm^{3+} in der organischen Phase zurückzuführen: Beim Vergleich aller β -Werte benachbarter REE ist der $\beta_{\text{yb/Tm}}$ -Wert von 4.08 auffällig hoch (vgl. Separationsfaktortabelle im Abschnitt 8.1). Abgesehen von dieser Auffälligkeit ist keine nennenswerte Selektivität bei der Extraktion von REE durch NE erkennbar.

Der Vergleich beider Extraktionen durch Di(2-ethylhexyl)-oxamat und durch eine Mischung von Di(2-ethylhexyl)-oxamat und NE im Verhältnis 3 zu 1 (rechts in Abbildung 4-38) zeigt, dass NE keinen nennenswerten Einfluss auf die Extraktion von REE nimmt. Der leichte Anstieg der Selektivität entspricht der Selektivitätszunahme durch die Verringerung der IL-Konzentration in der organischen Phase (vgl. Abschnitt 4.7.5). Wie die in Tabelle 4-12 zusammengestellten Daten aufzeigen, entsprechen die Effizienzen beider Experimente eher den berechneten Effizienzen der Extraktion von $[\text{REE}(\text{oxamat})_3]$ -Komplexen bei gegebenem molarem Verhältnis von IL zu REE. Die Bildung von $[\text{REE}(\text{oxamat})_4]^-$ - oder $[\text{REE}(\text{oxamat})_3(\text{NE})]$ -Komplexen kann nicht ausgeschlossen werden, ist aber unwahrscheinlich, da die Änderungen im Extraktionsverhalten durch andere Faktoren verursacht werden. Daher ist auch weiterhin von einem Kationen-Austausch von drei Äquivalenten IL-Kation gegen ein Äquivalent REE im statistischen Mittel auszugehen. Auf Grund des geringen Einflusses von NE auf die Extraktion von REE durch Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierte ILs wurde auf den Zusatz bei weiteren Experimenten verzichtet, die aufwändige Destillation der IL-Anionen-Präkursoren nach deren Synthese wurde sicherheitshalber weiter durchgeführt.

Tabelle 4-12: Vergleich der Effizienzen und molaren Verhältnisse von Extraktor zu REE der Extraktionen durch Di(2-ethylhexyl)-oxamat, der 3 zu 1 Mischung aus Di(2-ethylhexyl)-oxamat und 2-Ethylhexyl-(2-ethylhexylamino)-oxoacetat mit den maximal möglichen, theoretischen Effizienzen.

Extraktion durch		Di(2-ethylhexyl)-oxamat	Di(2-ethylhexyl)-oxamat und 2-Ethylhexyl-(2-ethylhexylamino)-oxoacetat
molares Verhältnis von	IL zu REE	0.31	0.23
	der Summe aller Extraktor(en) zu REE	0.31	0.31
gemessene Effizienz der Extraktion / %		9.37	7.10
theoretisch erreichbare Effizienz von	$[\text{REE}(\text{oxamat})_3] / \%$	10.3	7.80
	$[\text{REE}(\text{oxamat})_4]^- / \%$	7.72	5.85

Den Erwartungen aus Abschnitt 4.4 entsprechend weist die Extraktion von REE durch mP_{444} -di(2-ethylhexyl)-oxamat die höchsten Selektivitätswerte auf. Auch die hohe Effizienz der Extraktion von 9.37% ist erstaunlich und liegt damit deutlich über der einer Extraktion von $[\text{REE}(\text{oxamat})_4]^-$ -Komplexen (vgl. Tabelle 4-12). Auf Grund des guten Extraktionsverhaltens werden alle weiteren Extraktionen mit Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierte ILs als Extraktor durchgeführt.

4.7.2 Einfluss des Kations der Ionischen Flüssigkeit auf die Extraktion

Die ersten Extraktionsexperimente aus den Abschnitten 4.4 und 4.5 zeigen einen starken Einfluss des IL-Kations auf die Extraktionseffizienz. Der angenommene Extraktionsmechanismus durch Austausch von drei Äquivalenten IL-Kation gegen ein REE unter Bildung eines $[\text{REE}(\text{oxamat})_3]$ -Komplexes in der organischen Phase wird bei hydrophoben IL-Kationen vermutlich um die Bildung eines at -Komplexes $[\text{REE}(\text{oxamat})_4]^-$ erweitert. Dieser, auch in der Literatur bekannte, große Einfluss des IL-Kations auf den Extraktionsmechanismus^[145,189] und die Effizienz^[145,190,191] sollte eingehender untersucht werden. Der Fokus dieser Messreihe lag jedoch klar auf der Frage nach dem Einfluss des IL-Kations auf die Selektivität der REE-Extraktion.

Zur Beantwortung der aufgeworfenen Fragestellungen wurde eine Serie von acht Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierten ILs mit unterschiedlichen Kationen synthetisiert. Die in den Extraktionsexperimenten verwendeten sechs IL-Kationen sind in Abbildung 4-41

4 Diskussion der Ergebnisse

dargestellt. Mit Blick auf die Kosten² und besonders auf die Umweltverträglichkeit wurden keine 1,3-Dialkyl-2-methylimidazolium- oder 1-Methyl-4-dimethylaminopyridinium-di(2-ethylhexyl)-oxamat-Derivate als ILs in der REE-Extraktion erprobt.

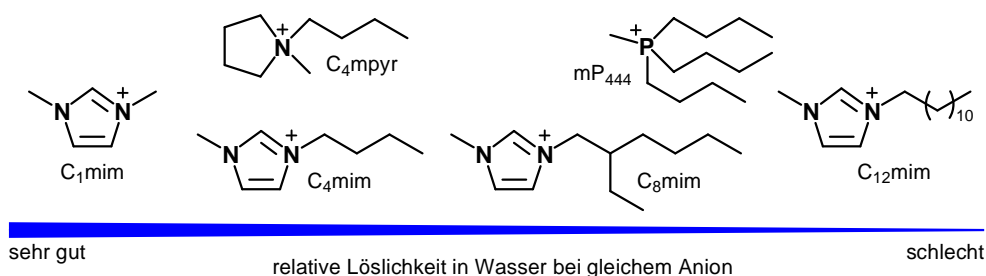


Abbildung 4-41: Auf ihren Einfluss auf die Selektivität der Extraktion von REE getestete IL-Kationen und deren relative Löslichkeit in Wasser bei gleichem IL-Anion.

Die getesteten IL-Kationen sind alle als Chloride ausreichend gut wasserlöslich, so dass ein vollständiger Kationenaustausch während der Extraktion zwischen den zwei Phasen gewährleistet ist.^[183] Grundsätzlich lassen sich die IL-Kationen in vier Kategorien unterschiedlicher Löslichkeiten in Wasser einteilen (Abbildung 4-41).

Die Konkurrenz beim Austausch der IL-Kationen durch REE zwischen den Phasen während der Extraktion wird in Abbildung 4-42 deutlich. In der Reihe der C_xmim-Kationen nimmt die Selektivität der Extraktion mit zunehmender Länge der Alkylkette erheblich zu. Der Sprung von C₈mim zu C₁₂mim ist besonders auffällig: Σ_{total} nimmt fast um das Dreifache zu. Dieser Selektivitätssprung korreliert mit der sprunghaften Abnahme der Wasserlöslichkeit von C₈mim zu C₁₂mim.^[183] Gleichzeitig sinkt mit zunehmender Selektivität erwartungsgemäß die Extraktionseffizienz^[163,190] um etwa ein Drittel.

Dies ist wahrscheinlich auf die vermehrte Extraktion von [REE(oxamat)₄]⁻-Komplexen zurückzuführen. Der Vergleich von C₄mim mit C₄mpyr zeigt, dass beide IL-Kationen überraschenderweise das gleiche Extraktionsverhalten aufweisen. In der Regel können C_xmim-Kationen bei gleicher Alkylkette eine höhere Selektivität als C_xmpyr erreichen.^[192] mP₄₄₄ weist eine vergleichbare Selektivität zu C₈mim auf, die Extraktionseffizienz liegt mit 8.2% jedoch 2% unter der von C₈mim.

Zur weiteren Optimierung der Selektivität durch Variation des IL-Kations sollten auch 1-Alkyl-2,3-dimethylimidazolium-Kationen in Erwägung gezogen werden. Trotz höherer Anschaffungskosten wird durch das Fehlen des CH-aciden Protons an Position 2 bei 1-Alkyl-2,3-dimethylimidazolium-Kationen deren hydrophober Charakter im Vergleich zu C_xmim-Kationen deutlich verstärkt.^[192]

² Preisvergleich bei Sigma-Aldrich: 100 g Imidazol (≥ 99%): 27,20 €, 100 g 2-Methylimidazol (99%): 34,10 €, 100 g Dimethylaminopyridin (≥ 99%): 79,10 €. Stand 20.11.2014

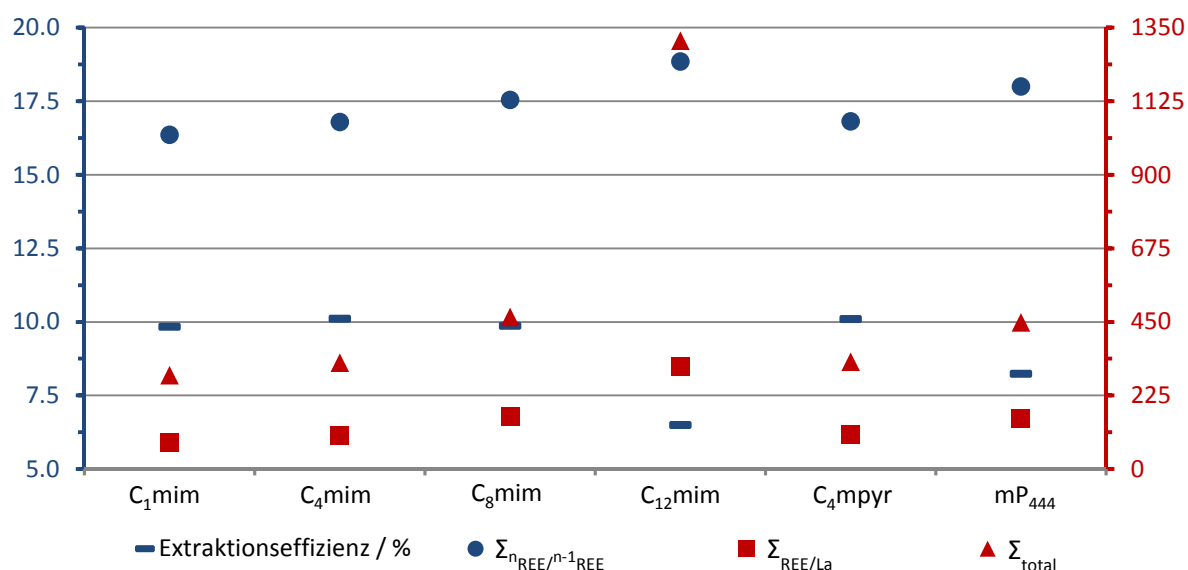


Abbildung 4-42: Einfluss des IL-Kations auf die Selektivität der Extraktion von REE.
 Eingesetztes IL-Anion: Di(2-ethylhexyl)-oxamat. Molverhältnis von IL : REE: 0.30,
 pH: 4.2, Extraktionsdauer: 20 min (20 °C).

Ein weiteres interessantes Experiment könnte die REE-Extraktion durch eine Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierte IL mit einem wasserunlöslichen IL-Kation darstellen. Bei ersten Versuchen wurde mGUA₄₄₄₄₈ als IL-Kation getestet. Da trotz Zentrifugation keine Phasentrennung nach der Extraktion erreicht wurde, konnten keine Daten über Effizienz und Selektivität erhalten werden. Ob die Mizellbildung durch eine erhöhte REE-Konzentration oder durch Zugabe eines Salzes zuverlässig unterdrückt werden kann, konnte aus zeitlichen Gründen nicht eingehender untersucht werden. Ebenfalls ein interessanter Ansatz ist die Extraktion durch Mischungen von C₁mim-, C₈mim- und C₁₂mim-di(2-ethylhexyl)-oxamaten, da die Verwendung von C₁mim-Kationen zur Kosteneinsparung beitragen könnte, während C₈mim und besonders C₁₂mim-Kationen die Selektivität der Extraktion erhöhen. Auf Grund der Komplexität dieser Extraktionen wurden diese Experimente vorerst nicht durchgeführt.

Die Balance zwischen Effizienz und Selektivität eines Extraktors ist ausschlaggebend für dessen Wirtschaftlichkeit und bei der Wahl der richtigen IL für die weiteren Versuche zu berücksichtigen. Der beste Kompromiss zwischen guter Selektivität und hoher Effizienz ist bei C₈mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat zu beobachten. Auch stellt der 2-Ethylhexyl-Rest am Imidazolium-Kation eine preisgünstige und hydrophobe Alkylkette dar. Aus diesen Gründen wurde die weitere Untersuchung der einzelnen Extraktionsparameter mit C₈mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat als Extraktor durchgeführt. Davon ausgenommen sind die ersten Extraktionsreihen in Abschnitt 4.7.4, da diese parallel durchgeführt wurden.

4.7.3 Einfluss der Extraktionsdauer auf die Selektivität

Einen für die technische Anwendung sehr wichtigen Extraktionsparameter stellt die Extraktionsdauer und deren Einfluss auf die Selektivität der Extraktion von REE dar. Zu lange Verweildauern in den Separationsapparaturen, verursacht durch lange Extraktionsdauern, sind genauso zu vermeiden wie eine zu schlechte Auftrennung der REE auf Grund einer vorzeitig abgebrochenen Separation. Die Extraktionsdauer hat somit einen entscheidenden Einfluss auch auf die Wirtschaftlichkeit einer technischen Anlage.

Zur Ermittlung der effizientesten Extraktionsdauer wurde deren Einfluss auf die Selektivität der Extraktion durch Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierte ILs systematisch untersucht. Beim Betrachten sämtlicher Einzelextraktionen, zusammengefasst in Abbildung 4-43, ist zunächst kein eindeutiger Trend feststellbar. Erkennbar ist aber, dass die höchsten Selektivitäten nicht im Gleichgewichtszustand erreicht werden. Nach welcher Zeit dieser Gleichgewichtszustand erreicht wird, wurde auf Grund der zu erwartenden geringen Selektivität nicht ermittelt. Bei genauerer Betrachtung der Daten in Abbildung 4-43 ist eine markante Grenze bei etwa 25 Minuten erkennbar (graue Linie): Bei Extraktionsdauern über 25 Minuten nimmt die Selektivität mit zunehmender Dauer merklich ab (grau gestrichelte Linie). Für Extraktionsdauern kürzer als 25 Minuten ist kein eindeutiger Trend ersichtlich. Die chaotische Selektivitätsverteilung kann durch einen dynamischen Extraktionsprozess erklärt werden, der bei kurzen Extraktionszeiten größeren statistischen Schwankungen unterliegt.

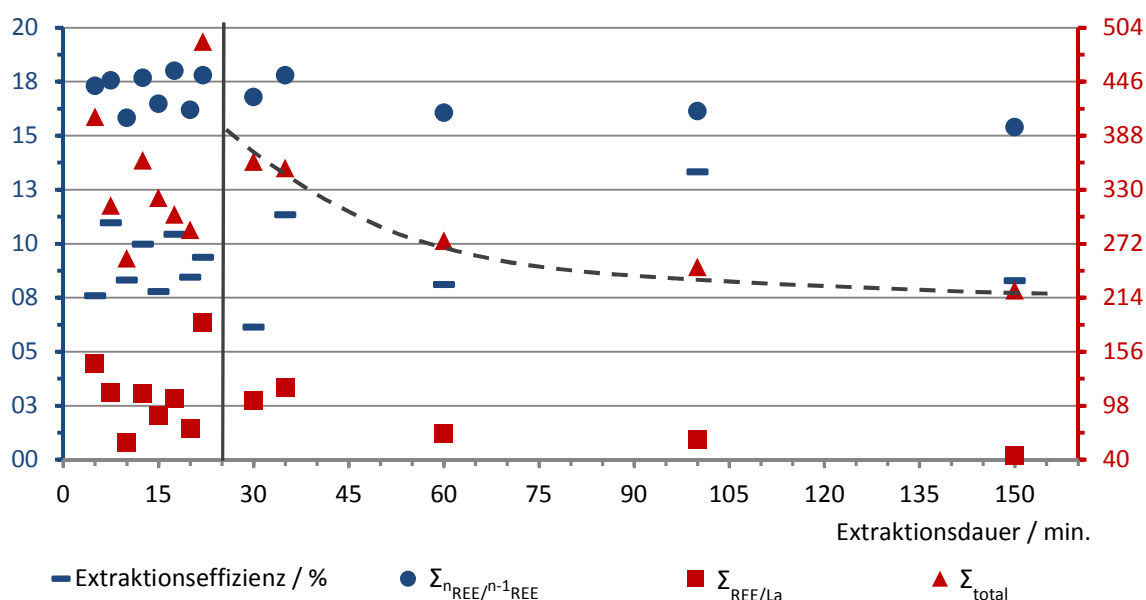


Abbildung 4-43: Einfluss der Extraktionsdauer auf die Selektivität der Separation von REE.
Eingesetzte IL: C₈mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat. Molverhältnis von IL : REE: 0.22, pH_i: 4.2, bei 20 °C.

Weder die Dynamik des Extraktionsprozesses noch die Abhängigkeit der Selektivität von der Extraktionsdauer wurde bislang so umfangreich in der Literatur diskutiert. Statt dessen

gilt in der Literatur die Extraktionsdauer, bei der eine vollständige Extraktion eines oder weniger REE erfolgt, als die Zeitspanne, die zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes ausreicht.^[90,142,147,148,159,186,193,194] Dabei wird die Selektivität der Extraktion als Kriterium für das Erreichen des Gleichgewichts nicht berücksichtigt, lediglich die Effizienz. Die Angaben der Extraktionsdauern schwanken zwischen 10^[90,194] und 90 Minuten^[147,148].

Da sowohl für die technische Anwendung als auch für die weiteren Untersuchungen die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse entscheidend ist, um auch geringe Auswirkungen auf das Extraktionsverhalten durch die Änderung weiterer Extraktionsparameter erkennen zu können, wurde bei allen weiteren Experimenten eine Extraktionsdauer von 20 bis 25 Minuten gewählt.

4.7.4 Einfluss des molaren Verhältnisses von Ionischer Flüssigkeit zum Seltenerdmetall auf die Extraktion

Das Molverhältnis von IL zu REE ist der Faktor der Separation, der maßgeblich auf die Extraktionseffizienz Einfluss nimmt.^[90,144,160] Darüber hinaus beeinflusst dieses Verhältnis auch stark die Selektivität: Je größer dieses Verhältnis ist, desto mehr Extraktormoleküle (in diesem Fall IL-Anionen) stehen pro REE-Atom zur Verfügung und desto geringer ist folglich auch die Konkurrenz zwischen verschiedenen REE, was eine Verringerung der Selektivität zur Folge hat. Wirtschaftlich gesehen ist das der entscheidende Faktor, der die Balance zwischen Selektivität und Effizienz markiert, denn: 100% Selektivität bedeuten meist eine sehr schlechte Effizienz und 100% Effizienz logischer Weise keine Selektivität.

Die Relation zwischen Effizienz und Selektivität mit zunehmendem Molverhältnis von IL zu REE ist in den folgenden Abbildungen dargestellt. Zu beachten ist, dass in Abbildung 4-44 und Abbildung 4-45 lediglich neun unterschiedliche REE separiert wurden und damit die drei Selektivitätswerte $\Sigma_{n\text{REE}/n-1\text{REE}}$, $\Sigma_{\text{REE}/\text{La}}$ und Σ_{total} im Vergleich zu den anderen Extraktionen, auf Grund der Berechnung, erheblich geringer ausfallen und deswegen nicht direkt vergleichbar sind.

Erstaunlicherweise ist in Abbildung 4-44 kein Trend der Selektivität durch Variation des molaren Verhältnisses zwischen IL und REE zu erkennen. Während die Effizienz linear zunimmt, unterliegen die Selektivitätswerte starken Schwankungen, jedoch ohne einen erkennbaren Zusammenhang zum Molverhältnis. Erst im Bereich von Effizienzen über 90% ist der erwartete Einbruch der Selektivität erkennbar.

Da bei einem kleinen Molverhältnis zwischen IL und REE eine verstärkte Konkurrenz und damit eine verbesserte Selektivität zu erwarten ist, wurde der Bereich des Molverhältnisses zwischen 0.15 und 0.7 genauer analysiert. Das Resultat ist in Abbildung

4 Diskussion der Ergebnisse

4-45 zusammengefasst: Offensichtlich wird die Selektivität entgegen den Erwartungen durch das zunehmende Molverhältnis gesteigert. $\Sigma_{\text{REE/La}}$ und Σ_{total} nehmen in diesem Bereich um ein Drittel zu.

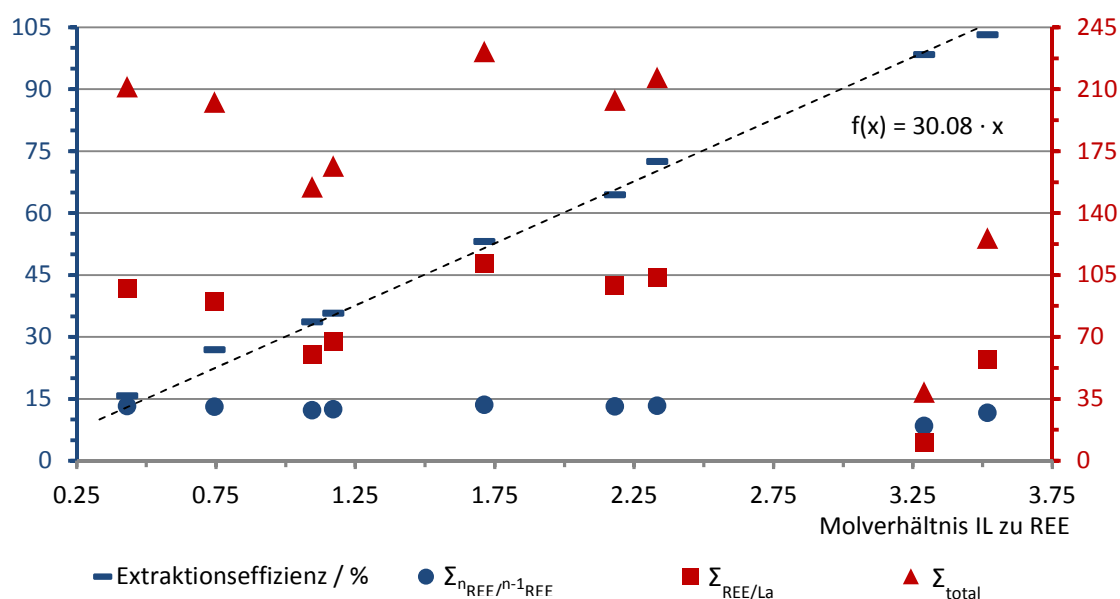


Abbildung 4-44: Einfluss des Molverhältnisses IL zu REE auf die Selektivität der Extraktion von REE. Separation von La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er und Yb. Verwendete IL: C₄mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat. pH_i: 4,2, Extraktionsdauer: 20 min (20 °C).

Beim Vergleich der Selektivitäten aus Abbildung 4-44 und Abbildung 4-45 ist zu beachten, dass bei beiden Extraktionsreihen unterschiedliche IL-Kationen eingesetzt wurden. Aus Abschnitt 4.5 ist bekannt, dass C₈mim im Vergleich zu C₄mim eine bessere Selektivität aufweist, was die erhöhten Selektivitätswerte aus Abbildung 4-45 erklärt. Dieser Wechsel des IL-Kations ist jedoch nicht für die Schwankungen der Selektivität verantwortlich.

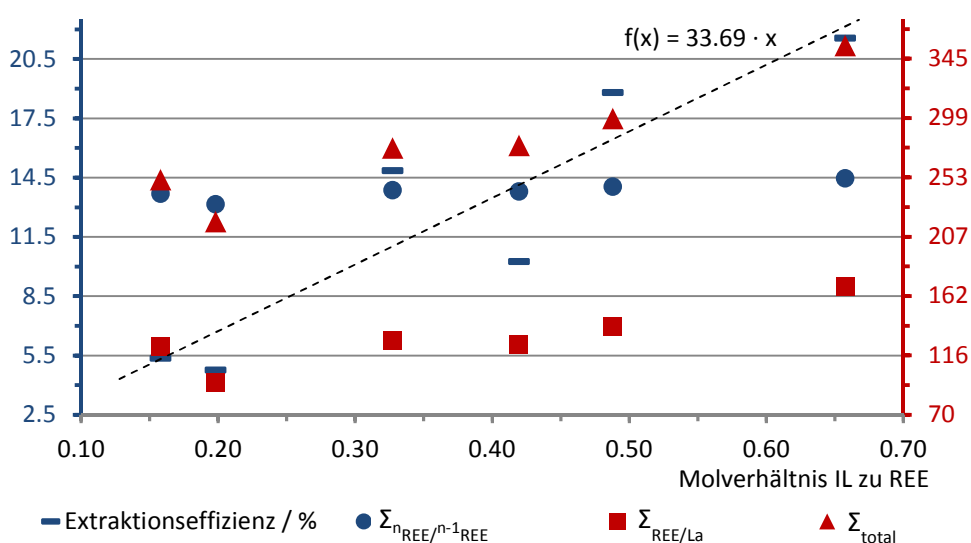


Abbildung 4-45: Einfluss des Molverhältnisses IL zu REE auf die Selektivität der Extraktion von REE. Separation von La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er und Yb. Verwendete IL: C₈mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat. pH_i: 4,2, Extraktionsdauer: 20 min (20 °C).

Da bei niedrigen Molverhältnissen von IL zu REE eine wenn auch geringe Zunahme der Selektivität mit steigendem Molverhältnis zu beobachten ist und aus Abbildung 4-44 eine erhöhte Selektivität in einem Bereich des Molverhältnisses von IL zu REE zwischen 1.50 und 2.75 auftritt, wurden weitere Extraktionen in diesem Bereich durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-46 dargestellt. Ob aus den erhaltenen Selektivitätswerten ein eindeutiger Trend erkennbar ist, bleibt der Interpretation des Betrachters überlassen. Die Korrelation von Selektivität und Effizienz fällt deutlich geringer aus als erwartet. Eine eindeutige Aussage über die Änderung der Selektivität durch Variation des molaren Verhältnisses von IL zu REE kann durch die durchgeführten Experimente nicht gegeben werden.

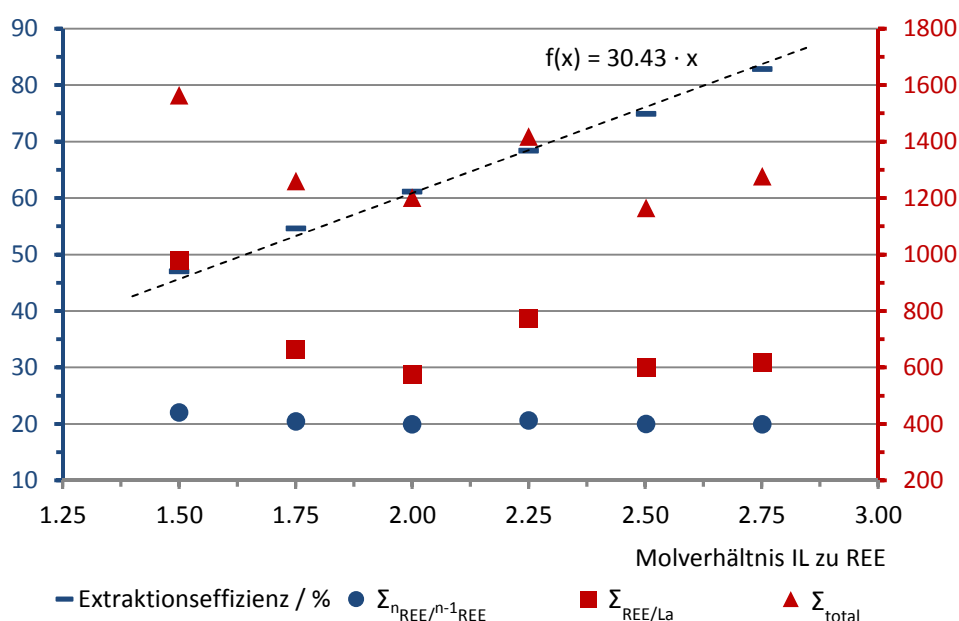


Abbildung 4-46: Einfluss des Molverhältnisses IL zu REE auf die Selektivität der Extraktion von REE.
 Separation aller 14 REE. Verwendete IL: C₈mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat.
 pH_i: 4.2, Extraktionsdauer: 20 min (20 °C).

Wie am Anfang dieses Absatzes angedeutet, stellt neben der Selektivität eines Extraktors auch dessen Effizienz in Abhängigkeit des Molverhältnisses von Extraktor zu REE eine wichtige Größe dar. Wie bei fast allen Extraktorsystemen nimmt die Extraktionseffizienz von Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierten ILs erwartungsgemäß mit zunehmender Menge Extraktor zu. In Abbildung 4-47 ist die hohe Effizienz von Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierten ILs, gelöst in Toluol, im Vergleich zu anderen Extraktoren, gelöst in *n*-Heptan, erkennbar.

Im Gegensatz zu den Extraktoren aus Abbildung 4-47 nimmt die Effizienz von C₄mim- und C₈mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat linear mit dem molaren Verhältnis von IL zu REE zu. Etwa 3.2 Äquivalente IL sind für eine quantitative Extraktion von REE nötig. Alle drei Geradensteigungen aus Abbildung 4-44, Abbildung 4-45 und Abbildung 4-46 stimmen sehr gut überein und liegen über 30. Dies deutet auf einen neutralen [REE(oxamat)₃]-Komplex als vorwiegende extrahierte REE-Spezies in der organischen Phase hin. Im Fall von

α -Komplex $[\text{REE}(\text{oxamat})_4]^-$ als extrahierte Spezies sollten die Steigungen der Ausgleichsgeraden nicht nennenswert über 25 liegen. Der Extraktionsmechanismus wird in Abschnitt 4.10 eingehender diskutiert.

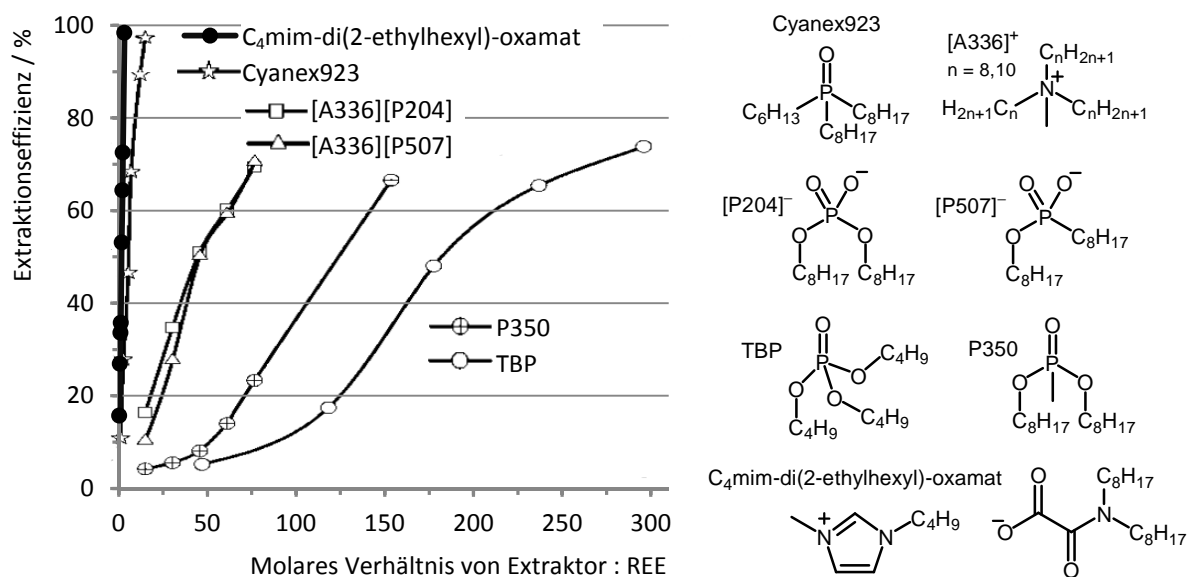


Abbildung 4-47: Zunahme der Extraktionseffizienz verschiedener Extraktoren in Abhängigkeit des molaren Verhältnisses von Extraktor zu REE. ^[160]

4.7.5 Einfluss der Konzentration beider Phasen auf die Selektivität

Der Einfluss der initialen IL-Konzentration ($[\text{IL}]_i$) der organischen Phase bei gleichbleibender Menge Extraktor wird einzeln in der Literatur so nicht diskutiert. Stattdessen werden in der Regel die Phasenvolumina konstant gehalten und die Konzentration und damit gleichzeitig auch das Verhältnis von Extraktor zu REE variiert. ^[90] Beide Extraktionsparameter wurden im Rahmen dieser Arbeit einzeln betrachtet. Dementsprechend variieren die Volumina der organischen Phasen in der Versuchsreihe in diesem Abschnitt. Die unterschiedlichen $[\text{IL}]_i$ der organischen Phase wurden durch Verdünnung einer Stammlösung generiert.

Abgesehen von der Extraktion mit einer $[\text{IL}]_i$ von 0.14 mmol/g , die als Ausreißer gewertet wurde, ist in Abbildung 4-48 eine leichte Abnahme der Selektivität mit zunehmender $[\text{IL}]_i$ erkennbar: Wird die $[\text{IL}]_i$ von 0.02 mmol/g um den Faktor zehn auf 0.20 mmol/g erhöht, nehmen $\Sigma_{\text{REE/La}}$ und Σ_{total} um etwa ein Drittel ab. Ob die hohen Verdünnungen der organischen Phase und die dadurch für einen technischen Prozess erhöhten Kosten für

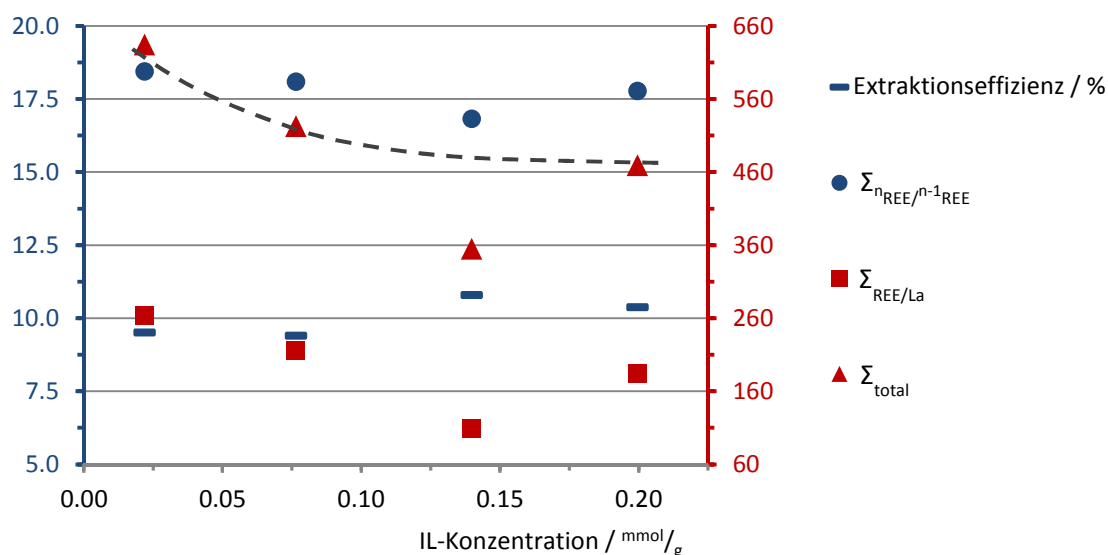


Abbildung 4-48: Einfluss der initialen IL-Konzentration der organischen Phase auf die Selektivität der Extraktion von REE. Molverhältnis von IL : REE: 0.30, pH_i: 4.2, Extraktionsdauer: 25 min (20 °C).

größere Separationsanlagen und zusätzliches Lösungsmittel durch die erhöhte Selektivität zu rechtfertigen sind, müssen weitere Tests in entsprechenden Separationsapparaturen zeigen.

Die Zunahme der Selektivität mit der Abnahme von $[\text{IL}]_i$ kann durch den anzunehmenden dynamischen Extraktionsprozess erklärt werden. Die Ergebnisse aus Abschnitt 4.7.3 zeigen eine stete Veränderung der Selektivität mit der Extraktionsdauer. Dies bedeutet, dass während der Extraktion REE zwischen den Phasen ausgetauscht werden, was durch einen permanenten Ligandenaustausch ermöglicht wird. Zusätzlich zeigt die Selektivität hin zu HREE, dass dieser Ligandenaustausch mit zunehmender Ordnungszahl der REE unwahrscheinlicher wird, da die ionische Interaktion zwischen den Ionen durch die steigende Ladungsdichte hin zu HREE verstärkt wird. Durch Verringerung von $[\text{IL}]_i$ wird die statistische Wahrscheinlichkeit erniedrigt, dass ein REE auf IL-Anionen trifft. Die Folge ist die zunehmende Extraktion von HREE, da diese nicht so stark dem Ligandenaustausch unterliegen, stabilere Komplexe in der organischen Phase bilden und damit deren Konzentration erhöht wird.

Zusätzlich zur Abhängigkeit der Selektivität von der $[\text{IL}]_i$ wurde die Abhängigkeit der Selektivität von der initialen REE-Konzentration ($[\text{REE}]_i$) untersucht. Vergleichbare Untersuchungen sind in der Literatur nicht zu finden. Bekannt ist, dass mit zunehmender Anfangskonzentration eines REE in der wässrigen Phase die Effizienz weiter gesteigert werden kann.^[159] Weitverbreitet in der Literatur ist hingegen die Steigerung der Extraktionseffizienz oder -selektivität durch den so genannten *Salting out*-Effekt, verursacht durch die Zugabe von Fremdsalzen zur wässrigen Phase.^[90,144] Ob durch Zugabe eines Salzes in großen Mengen die Gewinnung reiner REE wirklich verbessert werden

4 Diskussion der Ergebnisse

kann, bleibt fragwürdig, da genaue Angaben über das Verhältnis von Fremdmetall zu REE in der organischen Phase häufig fehlen.

Die Überlegungen des vorangegangenen Absatzes waren der Grund für die Extraktionsexperimente mit unterschiedlichen $[REE]_i$. Da der Zusatz von Fremdionen zur Gewinnung reiner REE fragwürdig ist, wurde versucht, die Selektivität der Extraktion durch die Erhöhung von $[REE]_i$ und damit durch die zunehmende Konkurrenz zwischen einzelnen REE zu steigern. Die wässrigen REE-Lösungen unterschiedlicher $[REE]_i$ wurden durch Verdünnung einer konzentrierten Stammlösung erhalten.

Wie erhofft, kann in Abbildung 4-49 die Zunahme der Selektivität der Extraktionen mit steigender $[REE]_i$ beobachtet werden. Die Ergebnisse der Extraktion bei $[REE]_i$ von 0.43 mmol/g wurden als Ausreißer gewertet. Durch Erhöhung von $[REE]_i$ von anfangs 0.16 mmol/g um das Vierfache auf 0.64 mmol/g können die Selektivitätswerte $\Sigma_{\text{REE/La}}$ und Σ_{total} nahezu verdoppelt werden.

Neben der Selektivitätssteigerung ist für einen technischen Prozess die Verringerung des Volumens der wässrigen Phase bei gleichbleibender Menge REE ein Punkt, der sich durch vergleichsweise kleinere Separationsapparaturen positiv auf die Wirtschaftlichkeit der Anlage auswirkt.

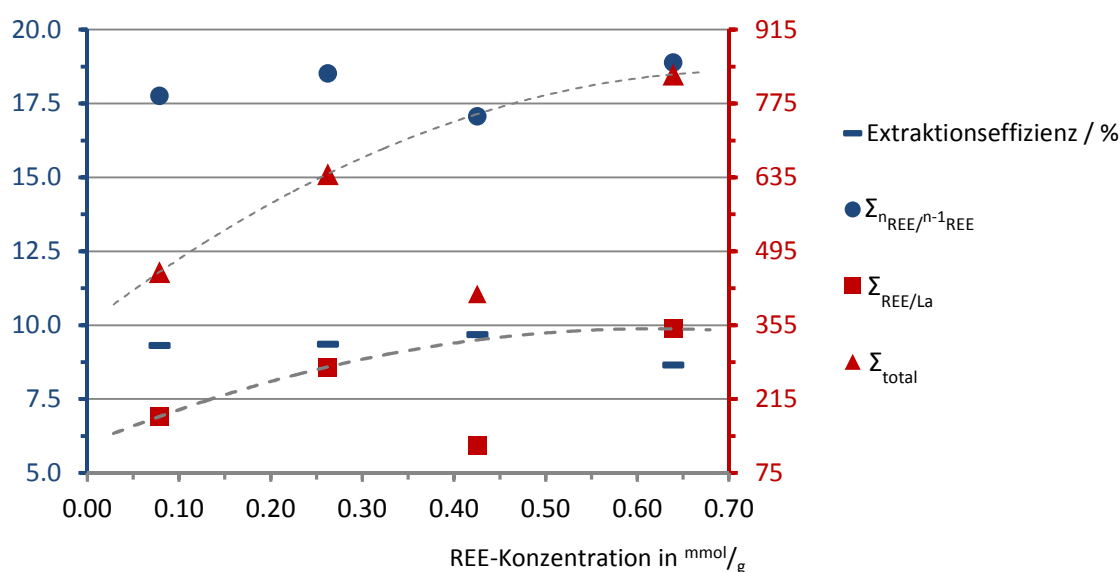


Abbildung 4-49: Einfluss der initialen REE-Konzentration der wässrigen Phase auf die Selektivität der Extraktion von REE. Molverhältnis von IL : REE: 0.29, pH: 4.2, Extraktionsdauer: 25 min (20 °C).

Die Abhängigkeit der Selektivität von $[REE]_i$ ist aber nicht nur auf die mit steigender $[REE]_i$ zunehmende Konkurrenz zurückzuführen. Da REE-chloride beim Lösen in Wasser sauer reagieren,^[89] nimmt mit steigender $[REE]_i$ der pH-Wert der REE-Lösung ab. Diese pH-Erniedrigung hat ebenfalls weitreichende Auswirkungen auf die Selektivität, wie in Abschnitt 4.7.7 berichtet wird. Welcher der beiden Effekte sich wie stark auf die Selektivität auswirkt, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Daher wurde bei den weiteren Extraktionsexperimenten eine niedrige $[REE]_i$ verwendet, um einen zu niedrigen pH-Wert der wässrigen Phase zu vermeiden.

4.7.6 Einfluss der Temperatur auf die Selektivität

Der Einfluss der Temperatur während der Extraktion und Phasentrennung auf die Selektivität wird in der Literatur nur selten untersucht und als eher gering eingestuft.^[90,159,160] Warum diese Art der Einflussnahme auf die GIBBS-Energie bei 2-Phasen-Separationen häufig vernachlässigt wird, ist schwer nachvollziehbar, da die Triebkraft des Ligandenaustausches bei vergleichbaren Donoratomenelementen eines einzähnigen gegen einen chelatisierenden Liganden ein entropischer Faktor ist. Hinzu kommt die Zunahme der Entropie durch das Abstreifen der Hydrathülle beim Übertritt der REE in die organische Phase.

Die Abhängigkeit der Selektivität von der Temperatur wurde in einem Temperaturbereich von 0 bis 60 °C untersucht. Wie aus Abbildung 4-50 hervorgeht, nehmen alle drei Selektivitätswerte mit der Temperatur zu. Besonders $\Sigma_{\text{REE/La}}$ und Σ_{total} steigen bei der Anhebung der Temperatur von 20 auf 60 °C um das 1,5-fache. Die Zunahme von Σ_{total} um fast 400 übertrifft die Steigerung von Σ_{total} durch den Wechsel des IL-Anions von 2-Ethylhexyl- zu Di(2-ethylhexyl)-oxamat und entspricht immerhin fast der Hälfte der Steigerung von Σ_{total} durch die Verwendung hydrophober IL-Kationen.

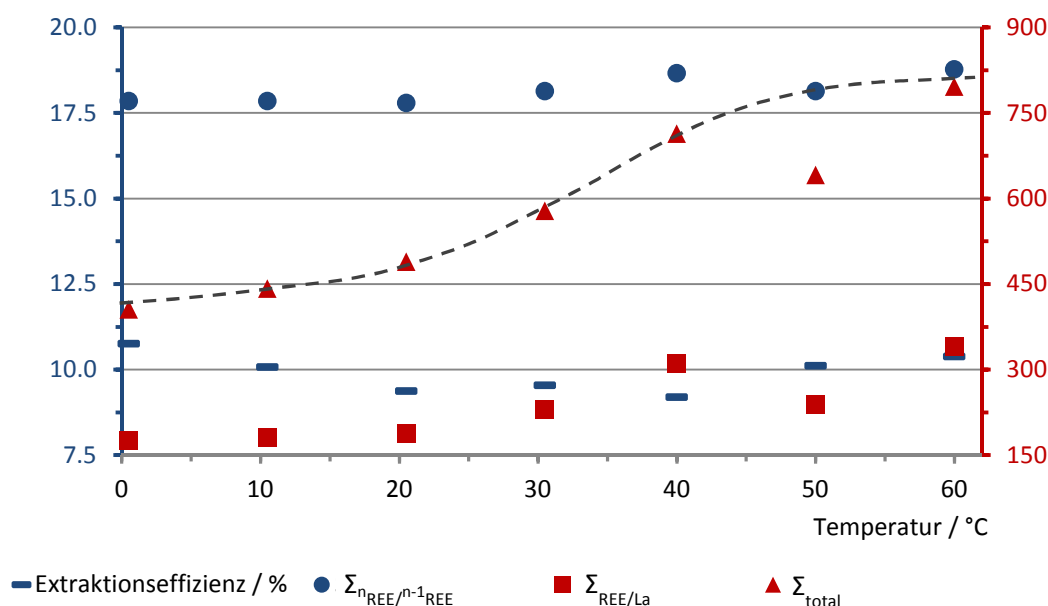


Abbildung 4-50: Einfluss der Temperatur bei der Extraktion auf die Selektivität der Extraktion von REE.
Molverhältnis von IL : REE: 0.31, pH_i: 4.2, Extraktionsdauer: 22 min (20 °C).

Aus Abbildung 4-50 wird deutlich, dass der Anstieg der Selektivitätswerte im Temperaturbereich zwischen 20 und 40 °C stärker ausfällt als im Bereich von 40 bis 60 °C. Daher ist kein wesentlich positiver Einfluss auf die Selektivität durch eine weitere Erhöhung der Temperatur über 60 °C hinaus zu erwarten. Auch aus Kostengründen sind zu hohe Temperaturen während des Separationsprozesses von Nachteil. Daher wurden keine Extraktionen bei höheren Temperaturen durchgeführt. Das Ergebnis der Extraktion bei 50 °C wurde als Ausreißer gewertet.

4 Diskussion der Ergebnisse

Positiv auf die Selektivität dürfte sich auch der durch die Temperaturerhöhung verstärkte Ligandenaustausch auswirken. Auf Grund des Konkurrenzexperimentes (vgl. Abschnitt 4.6) und der Abnahme der Selektivität mit steigender Extraktionsdauer (vgl. Abschnitt 4.7.3) ist davon auszugehen, dass während des Extraktionsprozesses die REE-Kationen einem steten Austausch ihrer Liganden unterliegen und dadurch permanent innerhalb einer Phase und zwischen beiden Phasen REE-Kationen ausgetauscht werden. Dieser Austausch ist abhängig von der Stärke der ionischen Wechselwirkung zwischen IL-Anion und dem jeweiligen REE-Atom, die mit der Selektivität zu HREE zunimmt. Dieser Effekt wird durch die Temperaturerhöhung bis etwa 60 °C verstärkt.

Die Extraktionseffizienz von C₈mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat zeigt im beobachteten Bereich keine nennenswerte Abhängigkeit von der Temperatur. Dabei pendelt die Effizienz um etwa 10% mit geringen Abweichungen, wie aus Abbildung 4-50 zu entnehmen ist. Für einen industriellen REE-Separationsprozess kann daher die Temperatur gewählt werden, bei der die Selektivität in Korrelation zu den Energiekosten ihr Maximum erreicht.

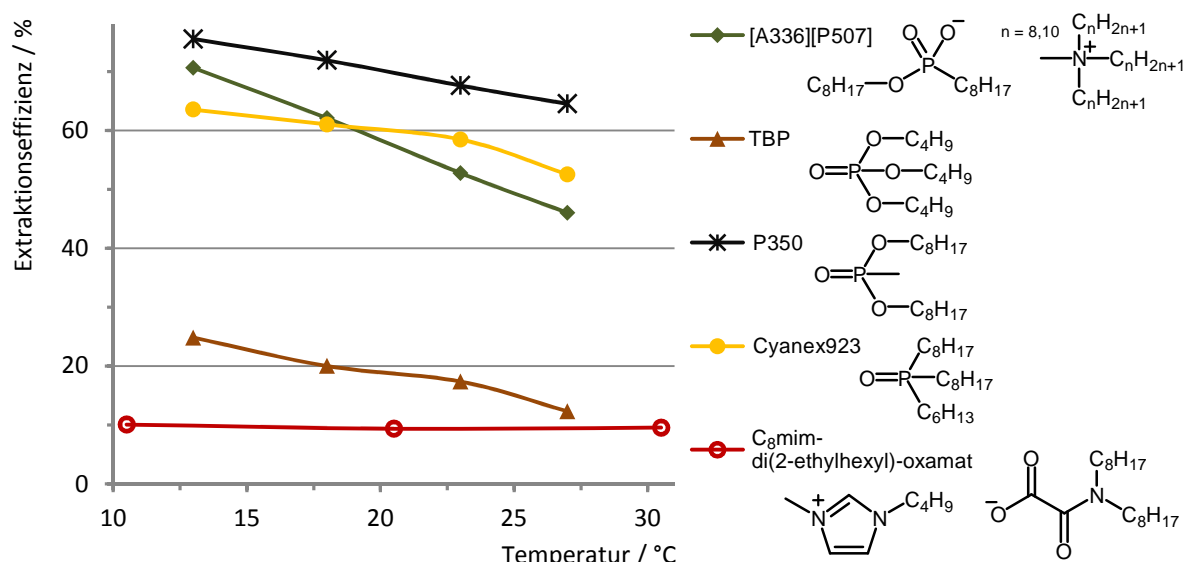


Abbildung 4-51: Abnahme der Extraktionseffizienz einiger Extraktoren mit zunehmender Temperatur.^[160]

Im Gegensatz zu Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierten ILs weisen viele Extraktorsysteme eine teils starke Temperaturabhängigkeit der Effizienz auf. Meist nimmt die Extraktionseffizienz in einem relativ schmalen Temperaturbereich erheblich ab.^[160] In Abbildung 4-51 ist besonders der starke Rückgang der Effizienz um 26% innerhalb von 14 °C von [A336][P507] auffällig. Grund dafür sollen unterschiedlich stark ausgebildete makromolekulare Strukturen der extrahierten REE-Extraktor-Komplexe in der organischen Phase sein.^[160]

In diesem Zusammenhang muss der Wassergehalt der organischen Phase genauer diskutiert werden. Mit steigender Temperatur kann Toluol zunehmend mehr Wasser lösen. Bereits bei Raumtemperatur ist Toluol in der Lage, etwa 300 ppm Wasser zu lösen.^[195] Zusätzlich sind selbst hydrophobe, nicht mit Wasser mischbare ILs teils stark

hygroskopisch: C₈mim-PF₆ kann bei 25 °C etwas mehr als 6600 ppm Wasser enthalten.^[196] Je mehr Wasser in der organischen Phase gelöst werden kann, desto leichter können auch REE-Hydrate die Phasengrenze passieren, was deren Extraktion erleichtert. Davon profitieren besonders die HREE, da durch die mit der Ordnungszahl zunehmende Ladungsdichte deren Hydrathülle stärker gebunden wird.^[136] Die Frage, ob REE-Hydrate durch Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierte ILs extrahiert werden oder das Wasser schrittweise durch die IL-Anionen ersetzt wird, konnte auch durch Messungen mit einem KARL-FISCHER-Titrator nicht beantwortet werden. Nennenswerte Mengen an Wasser können jedoch nicht in der organischen Phase nachgewiesen werden. In Abbildung 4-52 ist das ¹H-NMR-Spektrum der organischen Phase nach der Extraktion von La³⁺ gezeigt. In *d*8-Toluol ist das Signal von freiem Wasser bei einer chemischen Verschiebung von 0.43 ppm zu finden.^[197]

In diesem Bereich des Spektrums (gelber Kasten) ist kein Signal vorhanden. Dabei muss der pH-Wert der wässrigen Phase der Extraktion von 4.3 berücksichtigt werden, eine Protonierung des Oxamats in nennenswertem Ausmaß ist damit auszuschließen.

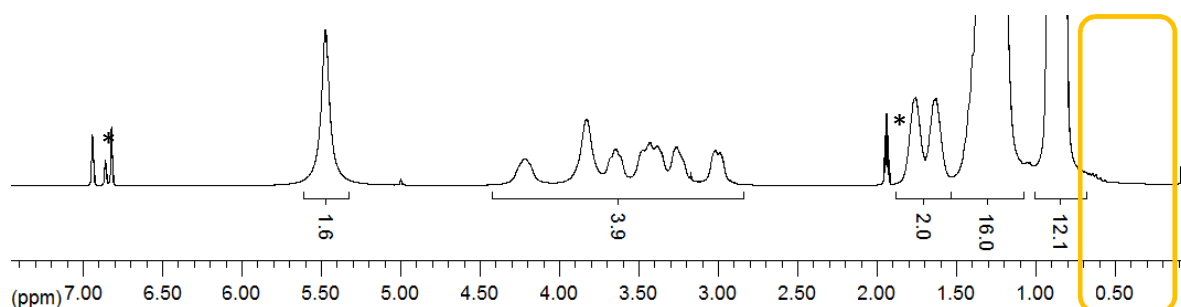


Abbildung 4-52: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, 20 °C) von Di(2-ethylhexyl)-oxamat in *d*8-Toluol nach der Extraktion von La³⁺. Grauer Kasten: Bereich des erwarteten Signals von Wasser in *d*8-Toluol.

Das einzige Signal im Spektrum, das nicht Lösungsmitteln oder dem Di(2-ethylhexyl)-oxamat-Anion zuzuordnen ist, ist bei einer chemischen Verschiebung von 5.45 ppm zu finden. Die ungewöhnliche chemische Verschiebung deutet auf eine Beteiligung der Wassermoleküle an der Komplexbildung hin. Mit einem Integral von 1.64, bezogen auf ein Di(2-ethylhexyl)-oxamat-Anion, entspricht dies etwa fünf Äquivalenten Wasser pro [REE(oxamat)₃]-Komplex. Dies ist weitaus weniger als die oben genannten Literaturdaten vermuten lassen.^[196] Sowohl die chemische Verschiebung als auch die Größe des Integrals deuten eine Beteiligung von Wasser an der Bildung des REE-Komplexes in der organischen Phase an. Der Fragestellung, ob das Wasser in erster Koordinationssphäre am REE koordiniert oder durch Wasserstoffbrücken die koordinierenden Sauerstoffatome des Oxamats nutzt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter nachgegangen werden.

4.7.7 Einfluss des initialen pH-Wertes der Seltenerdmetall-Lösung auf die Extraktion

Im Gegensatz zur Beimischung von Fremdsalzen ist die Erhöhung des Selektionsdrucks in der Extraktion von REE durch Variation des initialen pH-Wertes (pH_i) der wässrigen Phase eine wirksame und sinnvolle Alternative, da keine weiteren Metalle zugesetzt werden. Vor allem basische Extraktoren wie ALIQUAD 336^[90,136] oder Cyphos^[159] basierte ILs weisen häufig eine starke Abhängigkeit ihrer Selektivität vom pH-Wert und damit auch von der Nitratkonzentration auf, da diese ILs mit wasserunlöslichen Kationen auf die Extraktion des REE-Ionenpaares angewiesen sind. Eine pH-Abhängigkeit, ohne Beeinflussung durch die Konzentration des Säureanions durch Zugabe von Salzen, weisen acide Extraktoren auf, da deren Gleichgewicht zwischen protonierter, neutraler Form und dissoziiertem Proton und Anion verändert wird.^[198] Unter zunehmend acideren Bedingungen wird die Konzentration an dissoziiertem Anion geringer, was den Selektivitätsdruck erhöht, die Effizienz aber meist drastisch senkt. Auch neutrale Extraktoren können durch Veränderung des pH-Wertes ein anderes Extraktionsverhalten aufweisen.^[194] Dies ist vor allem mit der erhöhten Konkurrenz für REE durch die Protonen um die vorhandenen Extraktormoleküle zu begründen.

Ein allgemein gültiger Trend ist selbst bei der Betrachtung eines Extraktors nicht aufstellbar, da in der Literatur je nach Bedingungen zahlreiche Beispiele für diesen Trend, aber auch dagegen zu finden sind. Ebenso können der Literatur keine Aussagen bezüglich des Extraktionsverhaltens verschiedener Extraktoren unter den gleichen Bedingungen entnommen werden.

Eine eindeutige Prognose über das Extraktionsverhalten von Di(2-Ethylhexyl)-oxamat basierten ILs mit zunehmender Protonenkonzentration ist nur vage zu treffen. Die pK_s -Werte von Oxalsäure liegen bei 1.25 für die erste und 4.19 für die zweite Deprotonierung.^[199] Daher ist davon auszugehen, dass erst bei niedrigen pH-Werten eine effektvolle Protonierung des IL-Anions und dadurch eine Änderung des Extraktionsverhaltens eintritt.

Um diese Hypothese zu verifizieren, wurden Extraktionen bei unterschiedlichen pH_i durchgeführt. Zur Einstellung der unterschiedlichen pH_i wurde ein Teil der bei anderen Extraktionsexperimenten verwendeten REE-Stammlösung mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH von 0.49 eingestellt und mit der übrigen REE-Stammlösung vermischt. Zur besseren Vergleichbarkeit der Extraktionen konnten auf diese Weise REE-Lösungen unterschiedlicher pH_i mit annähernd identischer REE-Konzentration bereitgestellt werden. Speziell im pH-Bereich unter 1.5 wurden die Abstände der pH_i zwischen den einzelnen Extraktionen verringert, um mehr Messdaten zu generieren, da in diesem Bereich der stärkste Effekt zu erwarten war.

Die Ergebnisse aller pH-abhängigen Extraktionen sind in Abbildung 4-53 zusammengestellt. Wie erwartet, nehmen alle drei Selektivitätswerte mit abnehmendem pH_i zunächst leicht zu. Erst ab einem pH_i von etwa 1.3 ist eine sprunghafte Zunahme der Selektivitätswerte erkennbar. Im Bereich zwischen einem pH_i von 1.1 bis 1.0 wird die maximale Selektivität erreicht (grauer Kasten in Abbildung 4-53). Σ_{total} nimmt von 465 bei einem pH_i von 4.20 auf Werte um 2800 bei einem pH_i um 1.1 zu.

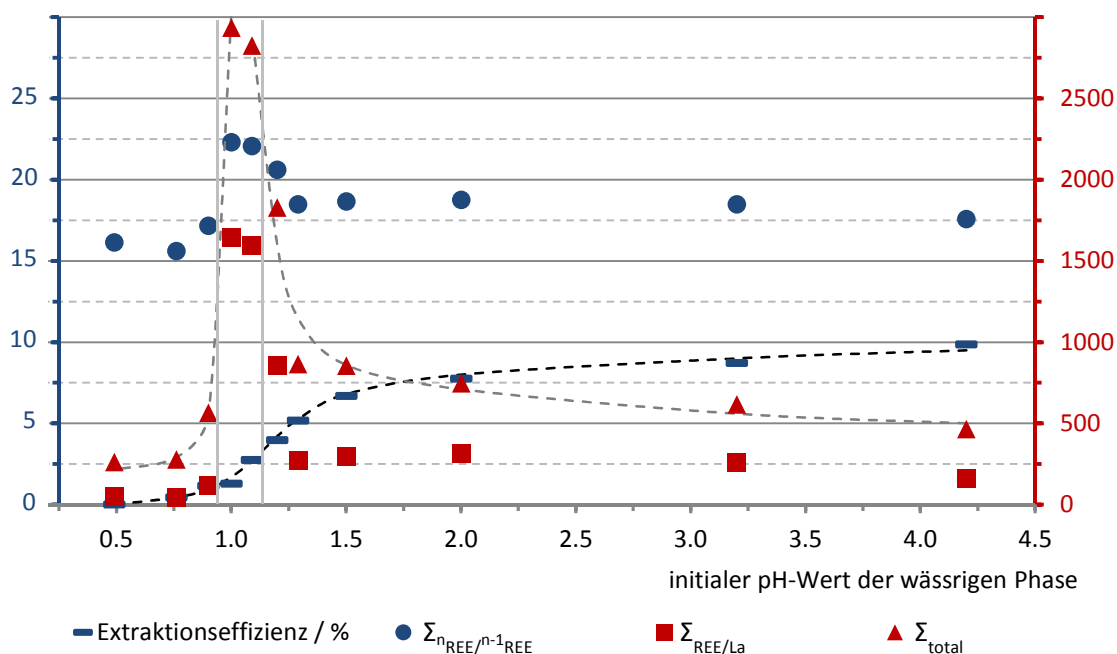


Abbildung 4-53: Einfluss des initialen pH-Wertes der wässrigen REE-Lösung auf die Selektivität und die Effizienz der Extraktion von REE. Molverhältnis von IL : REE: 0.3, Extraktionsdauer: 20 min (20 °C).

Dies entspricht einer Steigerung um den Faktor 6.2. Der Selektivitätswert $\Sigma_{\text{REE/La}}$ kann durch die Absenkung des pH_i noch deutlicher um den Faktor 9.8 gesteigert werden. Erheblich schwächer fällt die Zunahme von $\Sigma_{n_{\text{REE}}/n^{-1}\text{REE}}$ um den Faktor 1.3 aus. Dieser starke Anstieg in der Selektivität geht, wie im vorherigen Absatz angedeutet, mit einer deutlich rückgängigen Extraktionseffizienz einher. Die Effizienz sinkt von 9.9% bei einem pH_i von 4.20 auf Werte um 2% im Bereich der höchsten Selektivität. Dieser Rückgang der Effizienz ist mit der zunehmenden Konkurrenz zwischen REE und Protonen um die IL-Anionen zu erklären und ebenfalls für die Steigerung der Selektivität verantwortlich.

Ab einem pH_i von 0.9 bricht zusätzlich zur Effizienz auch die Selektivität der Extraktionen ein. In Abbildung 4-53 ist der Einbruch bis zu einem pH_i von 0.49 dokumentiert. Weitere Extraktionen mit tieferen pH_i wurden nicht durchgeführt, da dieser starke Rückgang der Effizienz und Selektivität mit der zunehmenden Extraktion der Protonen korreliert. Daher ist nicht mit einer Änderung des Extraktionsverhaltens von Di(2-ethylhexyl)-oxamat bei noch tieferen pH_i zu rechnen. Außerdem nimmt die Effizienz so geringe Werte an, dass diese Extraktionen für einen technischen Prozess nicht relevant sind.

Auf Grund der besonders hohen Selektivität bei pH_i 1.00 wird die Separationsfaktortabelle an dieser Stelle aufgeführt. In Tabelle 4-13 ist auch der Selektivitätssprung zwischen leichten und schweren REE zwischen Nd³⁺ und Sm³⁺ deutlich erkennbar. Einziger Nachteil der extrem hohen Selektivität ist die schlechte Extraktionseffizienz von 1.3%.

Tabelle 4-13: Separationsfaktortabelle der Extraktion von REE bei einem initialen pH-Wert der wässrigen Phase von 1.00. Molverhältnis von IL : REE: 0.28, Extraktionsdauer: 20 min (20 °C).

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	3.33	4.78	7.70	23.2	30.7	25.9	57.0	87.7	114	166	257	413	452
Ce		1.44	2.32	6.96	9.23	7.78	17.1	26.4	34.4	50.0	77.4	124	136
Pr			1.61	4.84	6.42	5.41	11.9	18.3	23.9	34.8	53.8	86.3	94.5
Nd				3.01	3.99	3.36	7.40	11.4	14.9	21.6	33.4	53.6	58.7
Sm					1.33	1.12	2.46	3.79	4.94	7.19	11.1	17.8	19.5
Eu						0.84	1.86	2.86	3.73	5.42	8.39	13.5	14.7
Gd	Extraktionsparamet						2.20	3.39	4.42	6.43	9.95	16.0	17.5
Tb	RT / 20 min / 3 min							1.54	2.01	2.92	4.52	7.24	7.93
Dy	Extraktionseffizienz:								1.30	1.90	2.93	4.71	5.15
Ho	1.29%									1.46	2.25	3.61	3.95
Er	Verhältnis IL zu REE:										1.55	2.48	2.72
Tm	0.28											1.60	1.76
Yb													1.10

Wie viele literaturbekannte Extraktorsysteme weisen auch Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierte ILs eine sehr starke Abhängigkeit ihres Extraktionsverhaltens vom pH-Wert der wässrigen Phase auf. Diese sauren wässrigen Bedingungen stellen erhöhte Ansprüche an die Apparaturen eines industriellen Prozesses. Gleichzeitig kann eine Separationsapparatur auf Grund der gesteigerten Selektivität deutlich verkleinert werden. Kritisch bleibt jedoch die geringe Effizienz im pH_i-Bereich der höchsten Selektivität.

4.7.8 Einfluss des Seltenerdmetall-Gegenions auf die Extraktion

Das Gegenion der REE-Kationen in der wässrigen Phase vor der Extraktion, fortan als REE-Anion bezeichnet, kann entscheidenden Einfluss auf den Extraktionsmechanismus nehmen und damit eine maßgebliche Änderung der Effizienz und Selektivität bewirken. Besonders bei IL-Extraktorsystemen mit hydrophoben IL-Kationen, die auf die Extraktion von REE-Ionenpaaren aus der wässrigen Phase angewiesen sind, kann das Koordinationsvermögen des REE-Anions deutliche Unterschiede im Extraktionsverhalten verursachen.^[144] In der Literatur werden überwiegend Nitrat als koordinierendes,^[90] Chlorid als schwach koordinierendes^[90,136] und seltener Perchlorat als nicht koordinierendes^[148] REE-Anionen verwendet. Als koordinierendes REE-Anion fördert einzig

Nitrat die Extraktion von Ionenpaaren in die organische Phase.^[159] Eine Pauschalisierung, dass durch Nitrat als REE-Anion immer eine Ionenpaar-Extraktion des REE verursacht wird, ist aber nicht zulässig. IL-Extraktoren, die einen Kationenaustausch ermöglichen, sind meist unabhängig vom REE-Gegenion, auch Nitrat.^[133,190,200]

Da die Seltenerdmetalle meist als Oxide, Phosphate oder Carbonate (vgl. Tabelle 2-1) abgebaut werden und zur weiteren Trennung entweder in Salzsäure oder Salpetersäure gelöst werden,^[88] wurden REE-chloride und -nitrats in der Separation getestet.

Das Ergebnis beider Extraktionen ist in Abbildung 4-54 zusammengefasst: Zwischen beiden Experimenten ist kein nennenswerter Unterschied im Extraktionsverhalten von C₈mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat feststellbar. Sowohl die Selektivität als auch die Effizienz ist bei beiden Separationen nahezu identisch.

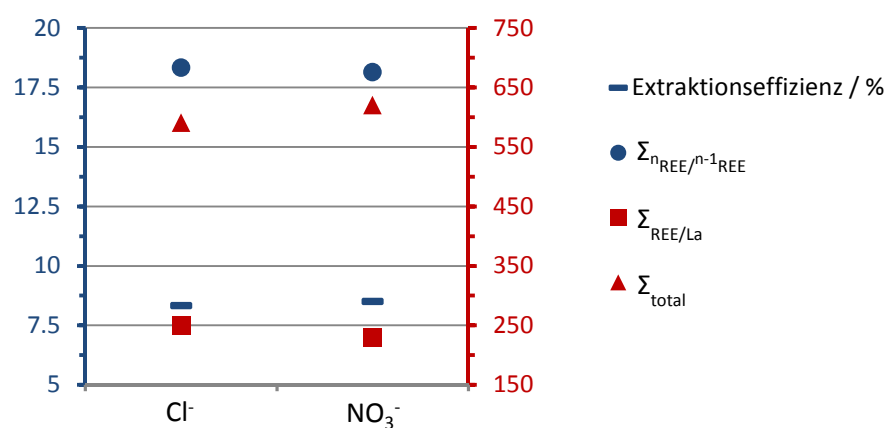


Abbildung 4-54: Einfluss des REE-Anions auf die Extraktion von REE.
 Molverhältnis von IL : REE: 0.30, pH: 4.2, Extraktionsdauer: 20 min (20 °C).

Dieses Extraktionsverhalten von Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierten ILs deutet auf einen reinen Kationen-Austauschmechanismus ohne Beteiligung des REE-Anions am extrahierten REE-Komplex in der organischen Phase hin. Alle bisherigen Experimente lassen auf die Extraktion eines neutralen[REE(oxamat)₃]- oder eines negativ geladenen [REE(oxamat)₄]⁻-Komplexes schließen.

Beide Komplexe sind für Chlorid (A und B) als REE-Anion in Abbildung 4-55 mechanistisch dargestellt. Links ist der Zustand beider Phasen vor und rechts nach der Extraktion zu sehen. Da beide REE-Anionen die annähernd gleiche Extraktionseffizienz bei gleichem molarem Verhältnis von IL zu REE aufweisen, steht nur noch der Vergleich der Gleichungen A und D zur Diskussion. In den anderen Fällen B und C ist bei der Beteiligung von Nitrat als REE-Anion am extrahierten REE-Komplex mit einer signifikant erhöhten Extraktionseffizienz zu rechnen.

Die fast identische Selektivität beider Extraktionen von REE-chloriden und -nitraten lässt die Änderung des Extraktionsmechanismus von A nach D äußerst unwahrscheinlich

4 Diskussion der Ergebnisse

werden, da der Wechsel vom neutralen Komplex zum *at*-Komplex in den Extraktionen aus Abschnitt 4.4 auf deutliche Unterschiede in den Selektivitäten hinweist.

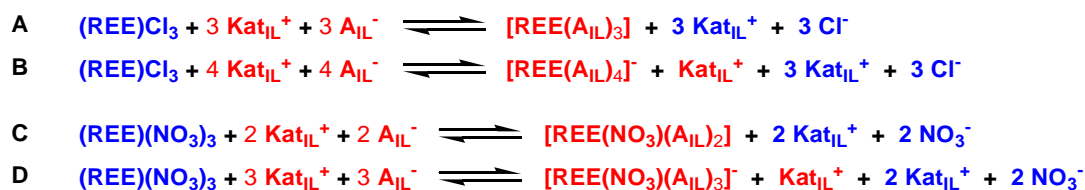


Abbildung 4-55: Mögliche Extraktionsmechanismen unter Bildung eines neutralen REE-Komplexes (A und C) oder eines REE-*at*-Komplexes (B und D) in der organischen Phase.

Blau: Komponenten in der wässrigen Phase, rot: Komponenten in der organischen Phase; im Gleichgewicht links ist der Zustand vor und rechts nach der Extraktion gezeigt.

Diese angesprochene Abhängigkeit des Extraktionsverhaltens vom REE-Anion zeigen besonders Extraktoren, die auf die Extraktion von Ionenpaaren angewiesen sind. Dazu zählen [A336]⁺ basierte ILs, deren Kation nicht in Wasser löslich ist. Den Unterschied in der Extraktion von REE-nitraten und -chloriden durch [A336][P204] und [A336][P507] ist in Abbildung 4-56 erkennbar. Die *D*-Werte unterscheiden sich je nach REE-Anion erheblich.^[161]

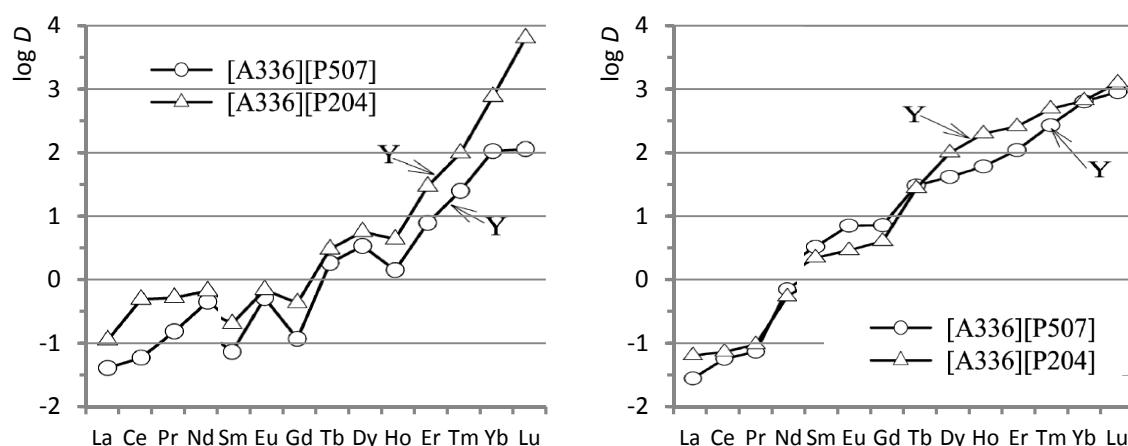


Abbildung 4-56: Abhängigkeit des Extraktionsverhaltens von [A336] basierten ILs vom REE-Gegenion.^[161]

Links: Extraktion von REE-nitraten, molares Verhältnis von IL zu REE: 13.3, pH: 1.50;

rechts: Extraktion von REE-chloriden, molares Verhältnis von IL zu REE: 13.3, pH: 2.50.

Daher ist auf Grund der identischen Extraktionseffizienzen in Verbindung mit sehr ähnlichen Selektivitäten davon auszugehen, dass das REE-Anion einen äußerst geringen oder gar keinen Einfluss auf die Extraktion von REE ausübt. Erklärbar ist dies nur durch einen reinen Kationen-Austauschmechanismus bei der Extraktion in die organische Phase nach A oder B (Abbildung 4-55). Der oben aufgezeigte nötige Wechsel des Extraktionsmechanismus zur Gewährleistung der gleichen Effizienz sollte, wie Experimente dieser Arbeit zeigen, einen klar erkennbaren Selektivitätsunterschied zur Folge haben. Dieser Unterschied ist in Abbildung 4-54 nicht erkennbar. Eine umfangreiche Diskussion des Extraktionsmechanismus ist in Abschnitt 4.10 zu finden.

4.7.9 Synergieeffekt durch Optimierung der Extraktionsparameter

Nach den Auswirkungen einzelner Parameter auf die Effizienz und die Selektivität der Extraktion von REE durch Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierte ILs in den Abschnitten 4.7.1 bis 4.7.8, zusammengefasst in Abbildung 4-57, soll in einem weiteren Schritt ein möglicher Synergieeffekt durch die Optimierung der Extraktionsbedingungen untersucht werden. Als optimale Extraktionsparameter werden die jeweiligen Parameter aus den vorherigen Abschnitten angesehen, bei denen die höchsten Selektivitäten beobachtet wurden. Um einen eventuell auftretenden Synergieeffekt aufzudecken, sollen die einzelnen Parameter schrittweise geändert werden.

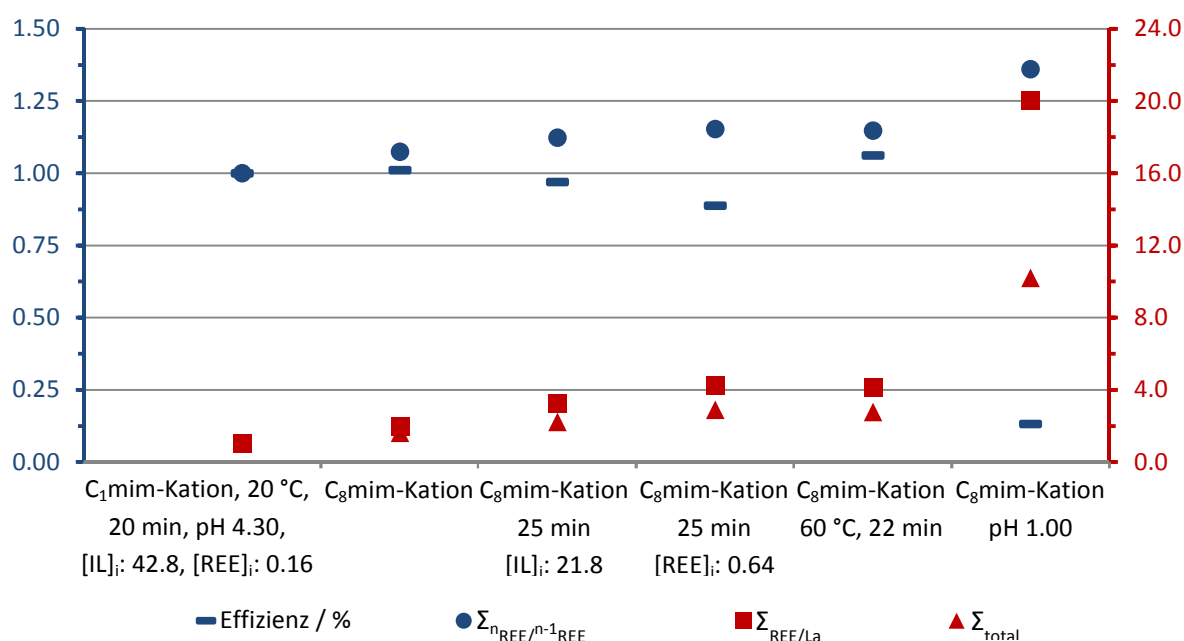


Abbildung 4-57: Änderung der drei Selektivitätswerte und der Effizienz durch Variation der Extraktionsparameter relativ zur Extraktion durch C₁mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat unter den angegebenen Standardbedingungen (links). Lediglich abweichende Extraktionsparameter werden angegeben. Die initiale IL-Konzentration [IL]_i wird in $\mu\text{mol/g}$ und die initiale REE-Konzentration [REE]_i in mmol/g angegeben.

Die Grundparameter wie IL-Anion, IL-Kation und Extraktionsdauer wurden den Versuchen aus den Abschnitten 4.7.1, 4.7.2 und 4.7.3 entnommen und konstant gehalten: Als IL wurde C₈mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat verwendet, da diese Anionen-Kationen-Konstellation bereits hohe Selektivitäten aufweist. Das Molverhältnis von IL zu REE wurde bei allen Extraktionen konstant bei etwa 0.22 gehalten. Die Extraktionsdauer wurde auf Grund des nicht eindeutig geklärten Einflusses der Extraktionsdauer von weniger als 20 Minuten auf die Selektivität bei 25 Minuten und die Phasenseparationsdauer bei drei Minuten unverändert beibehalten. Alle weiteren Extraktionsparameter wurden jeder für sich in einer separaten Extraktion optimiert, um eine höchst mögliche Selektivität zu generieren.

4 Diskussion der Ergebnisse

In der 1. Messreihe wurde bei jeder neuen Extraktion ein weiterer Extraktionsparameter von seinem Standardwert bei den bisher durchgeführten Extraktionen auf seinen für die Effizienz optimierten Wert geändert. Wie in Tabelle 4-14 aufgelistet, wurde bei Extraktion 1.2 die Konzentration der organischen Phase erniedrigt, bei Extraktion 1.3 die Temperatur auf 60 °C erhöht und bei Extraktion 1.4 [REE]_i gesteigert.

Tabelle 4-14: Schrittweise Änderung der Parameter hin zu optimalen Extraktionsbedingungen aus den Abschnitten 4.7.1 - 4.7.7 der 1. Messreihe.

Extraktion der 1. Messreihe	[IL] _i μmol/g	Temperatur °C	[REE] _i mmol/g	pH _i	neutraler Extraktor μmol/mmol(REE)
1.1	610	RT	0.16	4.30	-
	↓				
1.2	20.4	RT	0.16	4.30	-
		↓			
1.3	20.4	60	0.16	4.30	-
			↓	↓	
1.4A	20.4	60	1.23	0.31*	-
1.4B	20.4	60	1.01	1.06	-
					↓
1.5	20.4	60	1.01	1.06	76.7

* Der Messwert könnte durch die hohe Konzentration an REE vom tatsächlichen pH-Wert abweichen.

Wie aus dem unteren Teil von Tabelle 4-14 hervorgeht, ist der pH_i der wässrigen REE-Phase nicht unabhängig von [REE]_i. Aus diesem Grund wurden zwei Extraktionen 1.4A und 1.4B durchgeführt, um einmal den optimalen Wert für [REE]_i (1.4A) und einmal den optimalen pH_i zu testen. Bei den Extraktionen 1.4A, 1.4B und 1.5B wurde der pH_i der wässrigen Phase durch die REE-Konzentration bedingt und nicht durch Zugabe von Salzsäure eingestellt. In der 5. Extraktion sollten sowohl die Selektivität als auch die Effizienz der Extraktion durch die Zugabe des neutralen Extraktors 2-Ethylhexyl-(2-ethylhexylamino)-oxoacetat (vgl. Abbildung 4-37) weiter gesteigert werden.

Die drei Selektivitätswerte $\Sigma_{n\text{REE}/n-1\text{REE}}$, $\Sigma_{\text{REE}/\text{La}}$ und Σ_{total} und die Effizienz der Extraktionen der 1. Messreihe sind in Abbildung 4-58 zusammengestellt. Der erwartete positive Anstieg der Selektivität mit jeder einzelnen Extraktion ist nicht zu erkennen. Zwar tritt durch die Verringerung von [IL]_i die erwartete Erhöhung der Selektivität ein, der Versuch einer weiteren Optimierung der Extraktionsparameter verschlechtert jedoch unerwartet die Selektivität auf ein Niveau weit unter der Ausgangslage. Einzig die Extraktion 1.4B unter optimaler pH-Bedingung lässt eine deutlich verbesserte Selektivität in der Messreihe erkennen, liegt aber weit unterhalb der bislang selektivsten Extraktion bei vergleichbarem pH_i aus Abschnitt 4.7.7. Durch die Zugabe des neutralen Extraktors in Extraktion 1.5 konnte immerhin die Effizienz erheblich gesteigert werden, gleichzeitig ist aber der Einbruch der Selektivität unverkennbar groß. Von einem positiven Synergieeffekt im Verlauf der 1. Messreihe kann nicht die Rede sein. Im Gegenteil, abgesehen von den

Extraktionen 1.2 und 1.4 haben alle Änderungen der Extraktionsparameter einen negativen Einfluss auf die Selektivität.

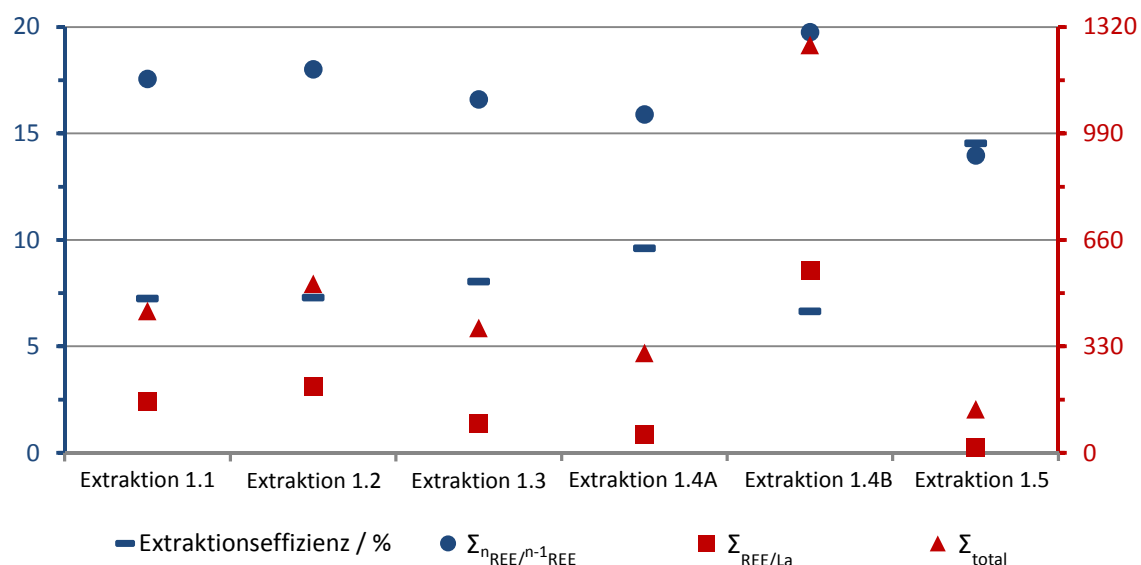


Abbildung 4-58: Änderung der Selektivität mit Optimierung der Extraktionsparameter der 1. Messreihe.
Die Extraktionsparameter sind in Tabelle 4-14 zusammengestellt.

Dieses unerwartete Ergebnis steht im Widerspruch zu den Erkenntnissen aus den bislang durchgeführten Extraktionen des Kapitels 4.7. Zur Klärung dieser widersprüchlichen Ergebnisse wurde die 1. Messreihe erneut mit den Ergebnissen der vorangegangenen Extraktionen aus den Abschnitten 4.7.4, 4.7.5 und 4.7.7 verglichen. Bei genauer Analyse der Extraktionen 1.4A und 1.4B fällt der große Sprung in der Selektivität auf. Da die einzige Veränderung in der Verringerung von $[REE]_i$ und damit einhergehend auch die Anhebung von pH_i bestand, ist der Widerspruch wahrscheinlich durch diesen Parameter zu erklären. Wie oben erwähnt, wurden die pH_i nicht wie in Abschnitt 4.7.7 durch Zugabe von Salzsäure, sondern einzig durch $[REE]_i$ eingestellt. Zwar liegt der pH_i der wässrigen Phase, bedingt durch die erhöhte REE-Konzentration, vor der Extraktion 1.4B im optimalen Bereich, durch die Abnahme der REE-Konzentration während der Extraktion wird aber vermutlich auch der pH -Wert der wässrigen Phase ansteigen. Dies könnte für die relativ geringen Selektivitäten, gemessen an den Erwartungen, der Extraktionen 1.4B und 1.5B verantwortlich sein.

Zur Verifizierung dieser Hypothese wurde eine 2. Messreihe durchgeführt. In dieser Messreihe wurde auf die Erhöhung von $[REE]_i$ zur vermeintlichen Erhöhung der Selektivität verzichtet. Der pH_i wurde von der ersten Extraktion 2.1 im optimalen Bereich bei 1.03 durch die Zugabe von Salzsäure eingestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die gleichen Grundparameter wie in der 1. Messreihe gewählt. Die Änderungen der Extraktionsparameter im Verlauf der 2. Messreihe sind in Tabelle 4-15 zusammengefasst.

4 Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 4-15: Variation der Parameter der 2. Messreihe zur Prüfung eines Synergieeffekts.
 $[REE]_i$ konstant bei 0.16 mmol/g .

Extraktion der 2. Messreihe	Temperatur °C	$[IL]_i$ $\mu\text{mol/g}$	Molverhältnis IL zu REE	pH_i
2.1	RT	63.3	0.23	1.03
	↓	↓		
2.2	60	20.1	0.22	1.03
		↓	↓	
2.3	60	156	2.17	1.03

Zusätzlich wurde in Extraktion 2.3 die Menge an IL und damit das Verhältnis von IL zu REE um den Faktor zehn erhöht. Damit sollte die Frage geklärt werden, ob bei einer Extraktion mit sehr guten Selektivitäten wie in Tabelle 4-13 durch die Erhöhung der IL-Menge eine verbesserte Effizienz bei gleichbleibender Selektivität erreicht werden kann. Die Extraktionen aus Abschnitt 4.7.4 deuten auf keinen direkten Zusammenhang zwischen der Menge an eingesetzter IL und der Selektivität der Extraktion hin. Bei vergleichbarer Selektivität steigt die Effizienz der Extraktion aber erwartungsgemäß mit eingesetzter IL-Menge (vgl. Abschnitt 4.7.4).

Die Änderungen aller drei Selektivitätsparameter mit Änderung der Extraktionsbedingungen laut Tabelle 4-15 sind in Abbildung 4-59 dargestellt. Deutlich ist der Anstieg der Selektivitätswerte von einer zur nächsten Extraktion erkennbar. Besonders der Selektivitätssprung von Extraktion 2.2 zu 2.3 ist beachtlich: Σ_{total} kann im Verlauf der 2. Messreihe um den Faktor 2.5 gesteigert werden. Auch die Zunahme von $\Sigma_{\text{REE/La}}$ um das Dreifache ist beachtlich.

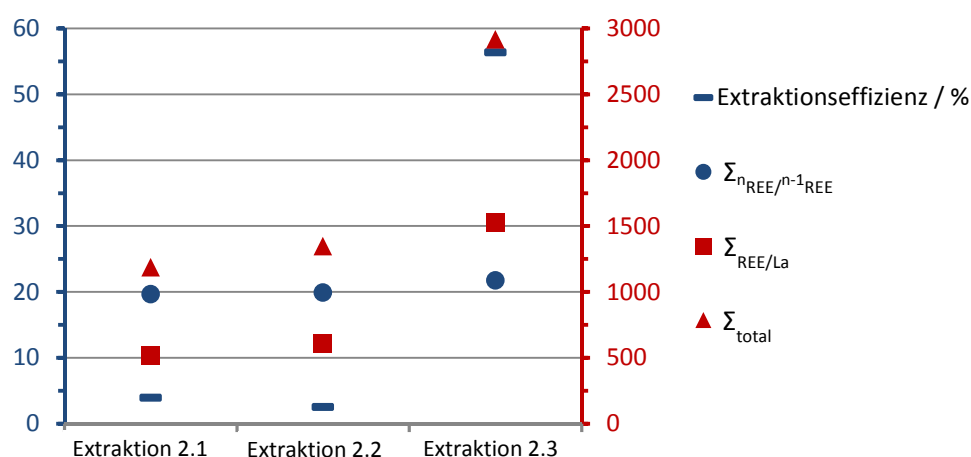


Abbildung 4-59: Synergieeffekt der 2. Messreihe durch Änderung der Temperatur und des Molverhältnisses von IL zu REE. Die Extraktionsparameter sind in Tabelle 4-15 zusammengestellt.

Die Selektivitätswerte der Extraktion 2.3 beweisen, dass die sehr gute Selektivität der Extraktion bei einem pH_i von 1.00 aus Tabelle 4-13 reproduzierbar ist. Neben der Selektivität konnte durch die größere Menge an IL in Extraktion 2.3 auch die Effizienz von

niedrigen 1.29% (vgl. Tabelle 4-13) auf 56.4% enorm gesteigert werden. Diese Effizienzsteigerung, einhergehend mit einer sehr hohen Selektivität, ist erstaunlich, da hohe Effizienzen normalerweise hohe Selektivitäten ausschließen. In Abbildung 4-60 wird die Selektivität hin zu HREE einhergehend mit der Effizienz verdeutlicht: So werden fast 95% Lu^{3+} , aber nur etwa 4% La^{3+} durch Di(2-ethylhexyl)-oxamat extrahiert.

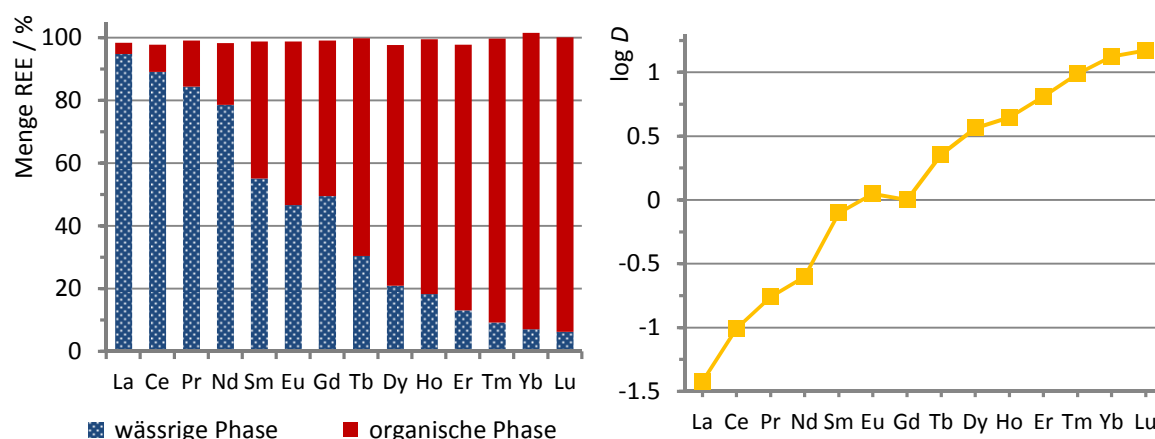


Abbildung 4-60 links: Verteilung der REE in beiden Phasen der Extraktion 2.3;
rechts: Auftragung der log D-Werte jedes REE von Extraktion 2.3. Molverhältnis von IL : REE: 2.17,
pH_i: 1.0, Extraktionsdauer: 25 min (60 °C), Effizienz: 56.4%.

In Tabelle 4-16 sind alle Separationsfaktoren zusammengestellt. An dieser Stelle muss nochmals betont werden, dass alle in dieser Arbeit errechneten β -Werte aus den Separationsfaktortabellen nicht durch zusätzliche Faktoren wie beispielsweise das Verhältnis der Phasenvolumina beeinflusst werden.

Tabelle 4-16: Separationsfaktortabelle der Extraktion 2.3 von REE bei einem pH_i von 1.03.
Molverhältnis von IL : REE: 2.17, pH_i: 1.0, Extraktionsdauer: 25 min (60 °C).

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	2.58	4.60	6.60	20.9	29.4	26.3	59.8	96.4	117	170	257	350	392
Ce		1.78	2.56	8.07	11.4	10.2	23.2	37.3	45.2	66.0	99.5	136	152
Pr			1.44	4.53	6.39	5.73	13.0	21.0	25.4	37.1	55.9	76.2	85.2
Nd				3.16	4.45	3.99	9.07	14.6	17.7	25.8	38.9	53.1	59.3
Sm					1.41	1.26	2.87	4.62	5.60	8.17	12.3	16.8	18.8
Eu						0.90	2.04	3.28	3.98	5.80	8.75	11.9	13.3
Gd	Extraktionsparamet						2.27	3.66	4.43	6.47	9.75	13.3	14.9
Tb	60 °C / 25 min / 3							1.61	1.95	2.85	4.29	5.86	6.54
Dy	Extraktionseffizienz:								1.21	1.77	2.67	3.64	4.06
Ho	56.4%									1.46	2.20	3.00	3.35
Er	Verhältnis IL zu REE:										1.51	2.06	2.30
Tm	2.17											1.36	1.52
Yb													1.12

Die systematischen Untersuchungen aller Extraktionsparameter auf deren Einflüsse auf die Selektivität und Effizienz aus den Abschnitten 4.7.1 bis 4.7.8 haben die Erforschung der

REE-Extraktion durch Oxamat basierte ILs vereinfacht. Auf Grund dieser Kenntnisse wurden die Extraktionsbedingungen hinsichtlich der Verbesserung der Selektivität optimiert. Durch Auswertung aller Daten gelang ebenfalls der Nachweis einer enormen Steigerung der Effizienz. Mit dem Extraktionsexperiment 2.3 konnte eine hoch selektive und effiziente REE-Extraktion entwickelt werden, deren Bedingungen sich auch in einem technischen Prozess realisieren lassen.

4.7.10 Vergleich der selektivsten Extraktion dieser Arbeit mit Extraktionen aus der Literatur

Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse der Extraktionen aus dem Abschnitt 4.7.9 mit anderen Extraktoren gestaltet sich schwierig. Bei vielen der Extraktionsversuche, die in der Literatur beschrieben werden, werden lediglich einige wenige REE in der Separation getestet und nicht alle 14 REE. Die in Art und Anzahl unterschiedlichen REE machen einen Vergleich unmöglich, da die Konkurrenz zwischen den einzelnen REE von der Art und Anzahl anderer REE in der Mischung abhängig ist.

Diese Konkurrenzsituation ist leicht zu verstehen und kann durch ein Beispiel veranschaulicht werden: Die D -Werte von La^{3+} und Lu^{3+} einer Extraktion aller 14 REE werden sich deutlich von den D -Werten einer Extraktion von beiden REE (La^{3+} und Lu^{3+}) unterscheiden, da 12 REE als Konkurrenten fehlen. Auch unterscheidet sich der D -Wert der Extraktion des einzelnen ^AREE vom D -Wert der Extraktion von ^AREE in einer Mischung vieler REE, wie in Abbildung 4-61 veranschaulicht.^[201]

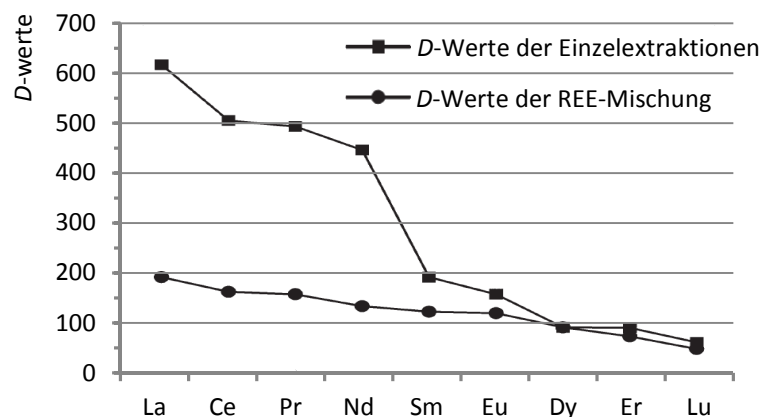
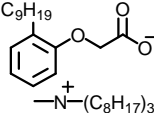
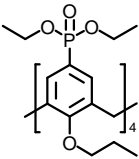
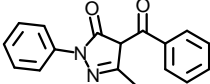
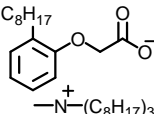
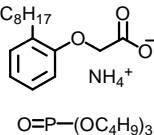
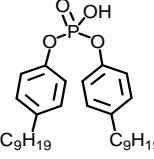
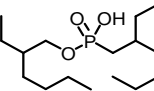
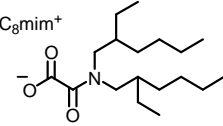


Abbildung 4-61: Vergleich der D -Werte von Extraktionen einzelner REE mit den D -Werten einer Extraktion von einer Mischung der gleichen REE.^[201]

Darüber hinaus sind die drei Selektivitätswerte $\Sigma_{n\text{REE}/n-1\text{REE}}$, $\Sigma_{\text{REE}/\text{La}}$ und Σ_{total} abhängig von der Anzahl der REE. Daher werden in Tabelle 4-17 ausschließlich Extraktionsexperimente von allen 14 REE verglichen. Die Extraktionsbedingungen A - G werden zum besseren Vergleich angegeben. Die Erklärungen sind:

A: Temperatur in °C**B:** Extraktionsdauer in Minuten**C:** Extraktorkonzentration in mmol/L **D:** initiale REE-Konzentration in mmol/L **E:** molares Verhältnis von Extraktor zu REE**F:** pH-Wert der wässrigen Phase, * Angabe der Säurekonzentration in mol/L **G:** organisches Lösungsmittel**Tabelle 4-17: Vergleich der drei Selektivitätswerte einiger ausgewählter REE-Extraktionen aus der Literatur mit der selektivsten Extraktion dieser Arbeit (unten).**

Extraktor	Selektivität			Bedingungen							Quelle
	$\Sigma n_{\text{REE}}/n-1_{\text{REE}}$	$\Sigma_{\text{REE/La}}$	Σ_{total}	A	B	C	D	E	F	G	
	18.1	65.1	176	25	10	50	1.0	12.5	4.8	Heptan	[90]
	15.4	55.4	190	25	30	1.2	0.1	1100	2.9	CHCl ₃	[202]
						20					
	20.0	115	198	25	10	50	1.0	12.5	4.8	Heptan	[90]
	22.7	23.2	407	25	10	700 105	300	2.68		Kerosin	[194]
	20.2	691	1973	28	5	200	10	20	3*	Petrofin	[141]
	20.4	824	3048			200			0.1*	Kerosin	[94]
	21.8	1533	2920	60	25	610	161	2.17	1.03	Toluol	

4 Diskussion der Ergebnisse

Beim Vergleich der drei Selektivitätswerte in Tabelle 4-17 fallen lediglich die letzten drei Extraktoren durch hohe Selektivität auf. Di(nonylphenyl)phosphorsäure (engl.: *di-nonyl phenyl phosphoric acid*, DNPPA, siehe Tabelle 4-17) weist im Vergleich zu den meisten TSILs hohe Werte für $\Sigma_{n\text{REE}/n-1\text{REE}}$, $\Sigma_{\text{REE}/\text{La}}$ und Σ_{total} auf. Mit PC 88A (vgl. Abbildung 4-62) und C₈mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat kann dieser acide Extraktor jedoch nicht konkurrieren. Der Vergleich der Separationsfaktoren $\beta_{\text{REE}/\text{La}}$, den Quotienten $D_{\text{REE}}/D_{\text{La}}$, beider Extraktoren PC 88A und C₈mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat in Abbildung 4-62 zeigt deutlich die verbesserte Selektivität von C₈mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat hin zu HREE bereits ab Sm. Zwar übertrifft der Extraktor PC 88A im Selektivitätswert Σ_{total} die Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierte IL leicht, kann aber in Bezug auf die Effizienz und $\Sigma_{n\text{REE}/n-1\text{REE}}$ sowie $\Sigma_{\text{REE}/\text{La}}$ nicht konkurrieren.

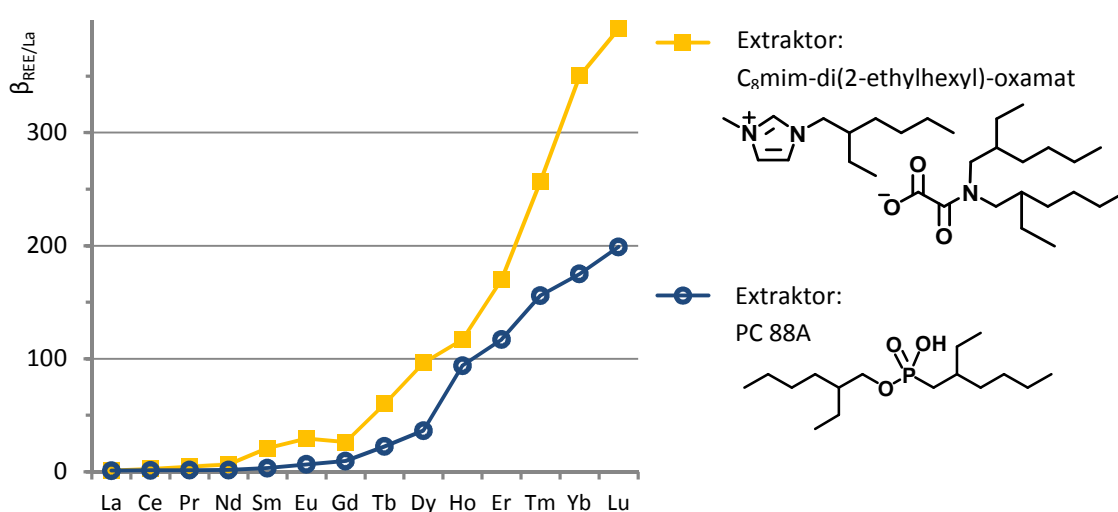


Abbildung 4-62: Relative Änderung der D -Werte der Extraktionen von REE durch PC 88A und C₈mim-(2-ethylhexyl)-oxamat.

Da der Vergleich der drei Selektivitätswerte $\Sigma_{n\text{REE}/n-1\text{REE}}$, $\Sigma_{\text{REE}/\text{La}}$ und Σ_{total} bei sehr hohen Selektivitäten auf Grund der Berechnung dieser Werte seine Aussagekraft verliert, werden in Abbildung 4-63 die $\log D$ -Werte der selektivsten Extraktion dieser Arbeit mit [H₂N(*n*-octyl)₂][P204], einer der aktuell selektivsten 2-Phasen-Extraktion in der Literatur, verglichen. Beide Extraktoren gehören zur Klasse der TSILs und weisen eine starke Selektivität hin zu HREE auf, erkennbar an der positiven Zunahme der $\log D$ -Werte hin zu HREE. Bei der Interpretation der $\log D$ -Werte gilt:

- Je größer die Unterschiede zwischen benachbarten D -Werten, desto höher ist die Selektivität.
- Je höher ein $\log D$ -Wert ist, desto höher ist die Extraktionseffizienz. Eine Extraktionseffizienz von 1% entspricht einem $\log D$ -Wert von -2, eine Effizienz von 99% entspricht einem $\log D$ -Wert von 2. Alle $\log D$ -Werte außerhalb dieser Grenzen von -2 bis 2 zeigen daher keine real messbare Effizienz an.

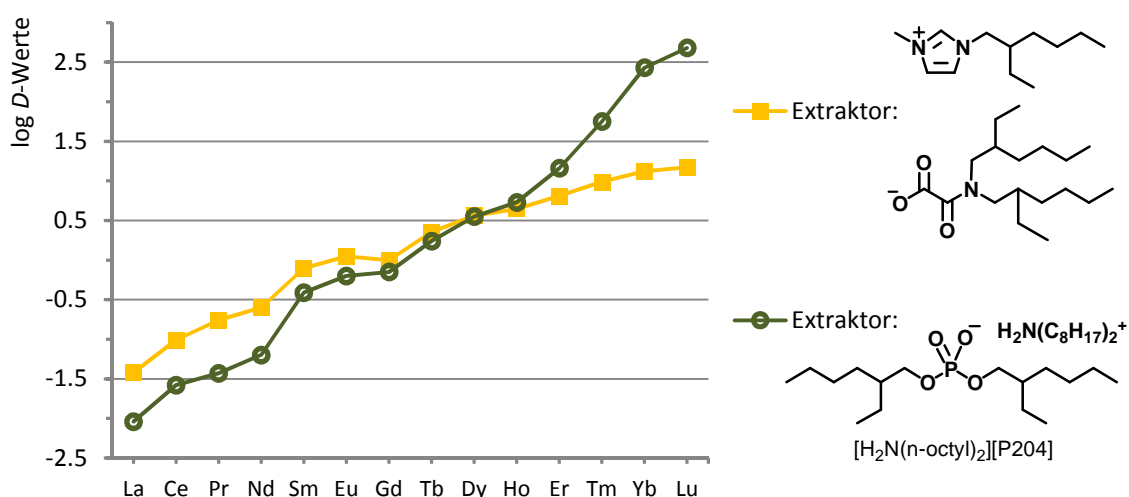


Abbildung 4-63: Vergleich der log *D*-Werte der selektivsten Extraktion dieser Arbeit (gelbe Rechtecke) mit einer selektiven Extraktion aus der Literatur (grüne Rauten).^[165]

Bei beiden Extraktoren ist die Grenze zwischen LREE und HREE als kleine Stufe im Verlauf der log *D*-Werte zwischen log *D*_{Nd} und log *D*_{Sm} erkennbar. C₈mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat extrahiert LREE etwas besser und HREE etwas schlechter als [H₂N(*n*-octyl)₂][P204]. Dieser Trend wird besonders bei Betrachtung der Verteilung der REE-Anteile auf die organische und die wässrige Phase in Abbildung 4-64 deutlich. Bei [H₂N(*n*-octyl)₂][P204] verbleiben höhere Anteile an LREE in der wässrigen Phase, während höhere Anteile an HREE in die organische Phase extrahiert werden. Die Effizienzen beider Extraktionen von REE durch C₈mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat und [H₂N(*n*-octyl)₂][P204] sind vergleichbar, lediglich in der Selektivität wird C₈mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat durch die TSIL [H₂N(*n*-octyl)₂][P204] leicht übertroffen.

Tabelle 4-18: Bedingungen beider Extraktionen durch C₈mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat und [H₂N(*n*-octyl)₂][P204].^[165]

Extraktor	Extraktionsdauer (Temperatur)	organisches Lösungsmittel	pH _i	Molverhältnis von Extraktor : REE	Effizienz
C ₈ mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat	25 min (60 °C)	Toluol	1.03	2.17	56.4%
[H ₂ N(<i>n</i> -octyl) ₂][P204]	10 min (25 °C)	<i>n</i> -Heptan	keine Angabe	300	56.6%

Beide Extraktorsysteme, C₈mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat und [H₂N(*n*-octyl)₂][P204], ermöglichen die Extraktion von REE mit vergleichbaren Effizienzen von knapp über 56%. Der größte Unterschied zwischen beiden Extraktoren liegt im Extraktionsmechanismus. Bei [H₂N(*n*-octyl)₂][P204] verbleiben alle Komponenten der IL in der organischen Phase, da jedes REE-Äquivalent als Ionenpaar zusammen mit 3 Äquivalenten des Chlorid-Gegenions extrahiert wird (vgl. Abbildung 2-22 oben),^[165] während bei der Extraktion durch

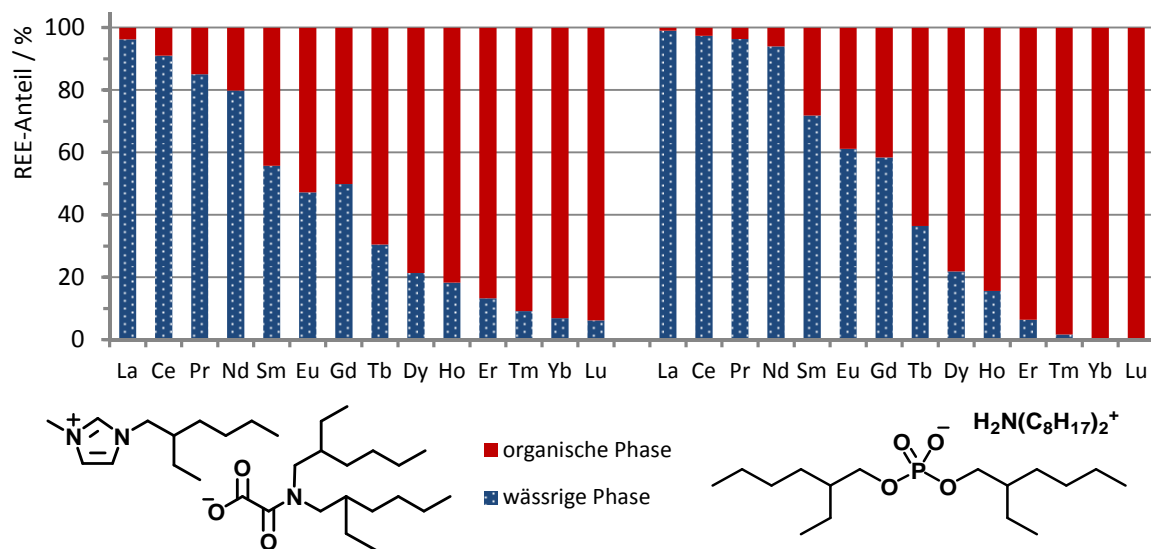


Abbildung 4-64: Vergleich der REE-Anteile beider Phasen der selektivsten Extraktion dieser Arbeit (links) mit einer selektiven Extraktion aus der Literatur (rechts).^[165]
Die REE-Anteile beider Phasen wurden auf 100% normiert

C₈mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat pro extrahiertem REE-Äquivalent 3 IL-Kationen-Äquivalente in die wässrige Phase transferiert werden (vgl. Kationen-Austausch-mechanismus in Abbildung 2-22). Dieser Verlust einer Extraktor-Komponente während des Extraktionsprozesses scheint einen großen Nachteil darzustellen. Versuche zur Rückextraktion in Abschnitt 4.8.2 zeigen, dass die Rückgewinnung der IL-Kationen möglich ist. In modernen Gegenstrom-Extraktionen wird auch nicht bei jedem einzelnen Extraktionsschritt frische IL verwendet, sondern lediglich einmal zu Beginn des Separationsprozesses, was den Verlust an IL-Kation drastisch reduziert.

Verursacht durch die unterschiedlichen Extraktionsmechanismen beider Extraktoren muss auf einen kritischen Parameter beider Extraktionen genauer eingegangen werden. Das molare Verhältnis von Extraktor zu REE liegt bei der Extraktion durch C₈mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat bei 2.17 und damit deutlich unter den 300 bei der Extraktion durch [H₂N(*n*-octyl)₂][P204], bei vergleichbarer Effizienz (vgl. Tabelle 4-18). Dies ist ein entscheidender Vorteil von C₈mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat, der sich auf die Wirtschaftlichkeit dieses Extraktors positiv auswirkt.

4.7.11 Vergleich unterschiedlicher *D*-Wert Berechnung und Fehlerbetrachtung

An dieser Stelle muss die unterschiedliche Berechnung der *D*-Werte beider Extraktionsexperimente aus Abbildung 4-63 angesprochen werden, da der Unterschied zwischen den *D*-Werten einzelner REE einer Extraktion die Selektivität dieser Extraktion

ausdrückt. Aus den D -Werten der REE werden die Separationsfaktoren β berechnet. Die Parallelverschiebung aller D -Werte einer Extraktion entlang der D -Wert-Ordinate (y -Achse) beeinflusst nicht die Selektivität, aber die errechnete Effizienz der Extraktion. Weitere Informationen zur Interpretation der D -Werte sind in Abschnitt 2.2.4 zusammengefasst.

Zum Vergleich stehen zwei unterschiedliche Berechnungen der D -Werte. Bei allen Extraktionsexperimente dieser Arbeit aus den Abschnitten 7.5 und 7.8 bis 7.11 wurden die D -Werte nach Methode (1) berechnet. Alle benötigten REE-Mengen wurden per ICP-MS-Analytik bestimmt:

- Die eingesetzte Menge REE der wässrigen Phase vor der Extraktion ($n(\text{REE}_i)$).
- Die REE-Menge der wässrigen Phase nach der Extraktion ($n(\text{REE}_{aq})$).
- Die REE-Menge der organischen Phase nach der Extraktion ($n(\text{REE}_{org})$)

$$D_{\text{REE}} = \frac{\frac{100}{n(\text{REE}_i)} \cdot n(\text{REE}_{org})}{\frac{100}{n(\text{REE}_i)} \cdot n(\text{REE}_{aq})} \quad \text{Methode (1)}$$

In der Literatur wird meist nicht $n(\text{REE}_{org})$ messtechnisch bestimmt, sondern über die Massenbilanz berechnet. Diese Bestimmung von $n(\text{REE}_{org})$ aus der Differenz zwischen $n(\text{REE}_i)$ und $n(\text{REE}_{aq})$ verursacht lediglich zwei Messungen wässriger Phasen und vereinfacht daher die analytische Aufbereitung der Extraktion erheblich, da der komplizierte und aufwendige Aufschluss der organischen Phase entfällt. Wenn $n(\text{REE}_{org})$ über die Massenbilanz berechnet wird, vereinfacht sich die Berechnung der D -Werte und Methode (2) muss angewendet werden.

$$D = \frac{n(\text{REE}_i) - n(\text{REE}_{aq})}{n(\text{REE}_{aq})} \quad \text{Methode (2)}$$

Die Vor- und Nachteile beider Methoden liegen auf der Hand: Bei Methode (2) müssen lediglich zwei wässrige Proben verdünnt und vermessen werden. Daher ist Methode (2) schnell und einfach durchführbar, während für Methode (1) etwa das 10fache an Aufwand und Zeit für den Aufschluss der organischen Phase anfällt. Dieser präparative Nachteil von Methode (2) wird durch die erhöhte Genauigkeit mehr als ausgeglichen. Die statistische Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von sich addierenden Messfehlern ($n(\text{REE}_i)$ zu hoch und $n(\text{REE}_{aq})$ zu niedrig, oder umgekehrt) wird durch den zusätzlichen Messwert der organischen Phase minimiert. Der Wert dieses Messfehlers bleibt jedoch von der Art der verwendeten Methode unbeeinflusst.

Der zweite große Vorteil von Methode (1) besteht darin, dass Fehler in der Verdünnungsreihe (Wiegefehler oder Tropfen der Probe neben das Gefäß) sich lediglich auf die Effizienz, nicht aber auf die Selektivität der Extraktion auswirken. Diese Fehler sind in der Auswertung der Extraktion nach Methode (1) auch leicht erkennbar, da die

4 Diskussion der Ergebnisse

Massenbilanz zwischen $n(\text{REE}_i)$ vor der Extraktion stark von der Summe aus $n(\text{REE}_{\text{aq}})$ und $n(\text{REE}_{\text{org}})$ nach der Extraktion abweicht. Diese Differenzen der Massenbilanzen sind in den Separationsdiagrammen in Abschnitt 8.2 an der Abweichung von 100% zu erkennen, da $n(\text{REE}_{\text{aq}})$ und $n(\text{REE}_{\text{org}})$ auf $n(\text{REE}_i)$ normiert wurden. Durch die Bestimmung von $n(\text{REE}_{\text{org}})$ können auch Extraktionsexperimente ausgewertet werden, bei denen $n(\text{REE}_{\text{aq}})$ größer ist als $n(\text{REE}_i)$ (gelber Kasten in Abbildung 4-65 links), ohne Auswirkungen auf die Selektivität.

Bei Methode (2) können diese Fehler bei der Verdünnungsreihe erst auffallen, wenn $n(\text{REE}_{\text{aq}})$ größer ist als $n(\text{REE}_i)$. Und selbst dann könnte dieser Fehler durch die Messgenauigkeit der Analytik verursacht worden sein. Zusätzlich wird die Selektivität der Extraktion durch Messfehler stark beeinflusst. Dies stellt einen schwerwiegenden Nachteil von Methode (2) gegenüber (1) dar und rechtfertigt den deutlich erhöhten Aufwand durch die Aufarbeitung der organischen Phase.

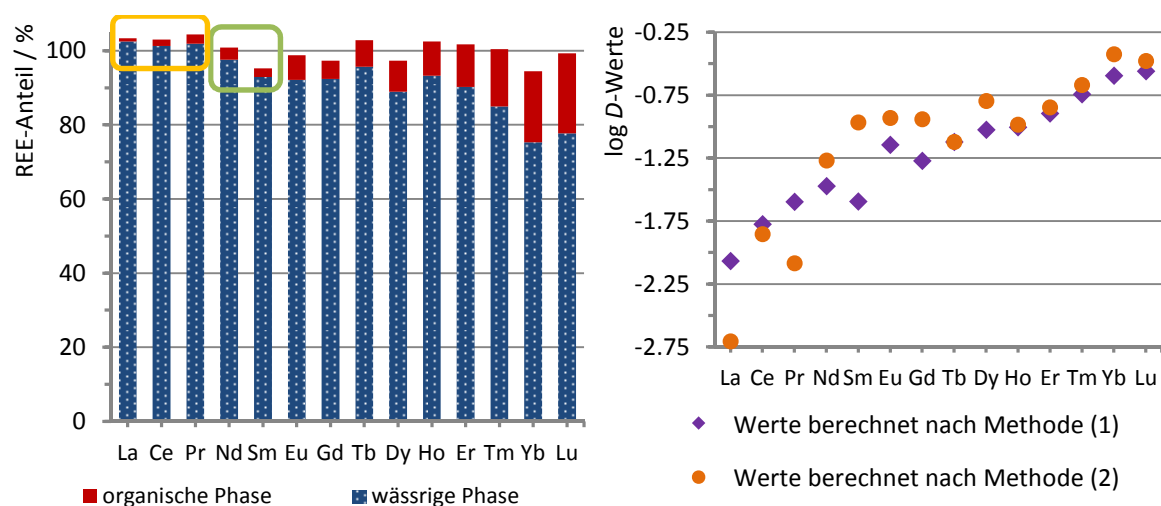


Abbildung 4-65 links: REE-Anteile beider Phasen nach der Extraktion, normiert auf die eingesetzte Menge REE; rechts: Auswirkung unterschiedlicher Auswertungen auf die D -Werte der REE.

Das Beispiel der durchgeführten Extraktion von allen REE durch mP_{444} -di(2-Ethylhexyl)-oxamat in Abbildung 4-65 veranschaulicht die Probleme und Auswirkungen beider Methoden an zwei Beispielen. Nach Methode (2) ist diese Extraktion nicht korrekt auszuwerten, da $n(\text{REE}_{\text{aq}})$ von La, Ce und Pr größer ist als $n(\text{REE}_i)$ (gelber Kasten). Erst durch die Multiplikation aller $n(\text{REE}_i)$ Werte mit einem Faktor größer eins, der willkürlich gewählt wird, sind solche Extraktionsergebnisse auswertbar. Dabei nimmt dieser Faktor einen erheblichen Einfluss auf die Selektivität.

In Abbildung 4-65 rechts sind die nach beiden Methoden berechneten D -Werte aller REE aufgetragen. Dazu musste für die Auswertung nach Methode (2), wie oben dargelegt, auf die Normierung auf $n(\text{REE}_i)$ verzichtet werden. Deutlich erkennbar weichen die D -Werte einiger REE, berechnet durch beide Methoden (1) und (2), voneinander ab und generieren unterschiedliche Selektivitäten. Diese Abweichung wird besonders durch unterschiedliche Massenbilanzen unterschiedlicher REE hervorgerufen (grüner Kasten in Abbildung 4-65). Gravierend wirken sich die beiden Methoden auf den D_{Sm} -Wert aus. In Tabelle 4-19 sind

die Auswirkungen beider Auswertmethoden (1) und (2) auf die Selektivität und Effizienz der Extraktion durch $\text{mP}_{444}\text{-di(2-Ethylhexyl)-oxamat}$ aus Abbildung 4-65 zusammengestellt. Die Daten aus Tabelle 4-19 legen nahe, dass bei Methode (2) im Mittel eine überhöhte Selektivität und bei Methode (1) eine leicht erniedrigte Selektivität berechnet wird.

Tabelle 4-19: Auswirkungen der unterschiedlichen Methoden der Auswertung eines Extraktionsexperimentes auf dessen Selektivität und Effizienz.

Werte berechnet nach	Methode (1)	Methode (2)
$\Sigma_{\text{nREE}/\text{n-1REE}}$	18.0	27.3
$\Sigma_{\text{REE/La}}$	155	921
Σ_{total}	449	1388
D_{Nd}	0.034	0.054
D_{Sm}	0.026	0.108
$\beta_{\text{Sm/Nd}}$	0.76	2.01
Effizienz / %	8.24	10.8

Fehlerbetrachtung der eigenen Ergebnisse

Jeder angegebene Messwert jedes einzelnen REE der ICP-MS-Analytik in den Abschnitten 7.5 und 7.8 bis 7.11 ist der Mittelwert aus drei Einzelbestimmungen. Die Standardabweichung der Ergebnisse dieser drei Einzelbestimmungen liegt im Mittel zwischen 3 und 4%, Ausreißer über 10% sind absolute Ausnahmen. Das bedeutet, dass die Messwerte der einzelnen REE auch innerhalb einer Probe, bestehend aus mehreren REE, um diese 3 bis 4% voneinander abweichen können. Diese Fehler entsprechen damit der gerätetypischen Messtoleranz bis 5%.^[135,186]

Fehler, die bei der Anfertigung der Verdünnungsreihe (Wiegefehler oder Tropfen der Probe neben das Gefäß) oder beim Aufschluss der organischen Phase gemacht wurden, können an der Differenz der Massenbilanz aller REE von 100% erkannt werden. Durch die Normierung auf die REE_i -Menge (vgl. Gleichung (2) in Abschnitt 2.2.4) kann eine große Abweichung aller REE auf die eben angesprochenen Fehler hindeuten. Da die Abweichungen in den Separationsdiagrammen in Abschnitt 8.2 in der Regel unter 3% liegen, sind diese Fehler jedoch zu vernachlässigen.

4.8 Rückextraktion

Die selektive Extraktion von REE aus einer wässrigen Phase in eine organische Phase durch Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierte ILs stellt lediglich eine Hälfte des REE-Separationsprozesses dar. Ebenso wichtig ist die Rückextraktion aus der organischen Phase in eine zweite wässrige Phase, da moderne 2-Phasen-Separationen in Gegenstrom-Extraktionen technisch realisiert werden (vgl. Abschnitt 2.2.1). Diese Technik der mehrfach hintereinander geschalteten Extraktionen, in denen die wässrige und die organische Phase in entgegengesetzter Richtung durch die Extraktionskaskade geleitet werden, ermöglicht eine Erhöhung der Selektivität.^[116] Diese Form der selektiven Rückextraktion wird als *Scrubbing* bezeichnet und stellt die schwierigste Art der Rückextraktion dar, weil ein Teil der REE in der wässrigen Phase, der andere Teil in der organischen Phase angereichert werden soll.

Etwas weniger kompliziert ist die Rückextraktion aus der organischen Phase in eine zweite wässrige Phase in einem Schritt, dem sogenannten *Stripping*, da keine Selektivität erreicht werden soll. Die Schwierigkeit des *Strippings* besteht jedoch in der Effizienz dieser Rückextraktion. Im Idealfall sollte der gesamte REE-Gehalt der beladenen organischen Phase in die zweite wässrige Phase übergehen. Diese Form der Rückextraktion ist für Laborversuche wichtig, um einzelne Extraktionszyklen zu simulieren. In technischen Prozessen findet das *Stripping* lediglich als letzte Rückextraktion nach der Trennung durch das *Scrubbing* zum Recycling der organischen Phase Anwendung.

Alternativ zum *Stripping* können REE aus der organischen Phase durch Zugabe von Oxalsäure- oder Hydrogencarbonat-Lösungen gefällt werden. Dies stellt die vermeintlich einfachste Art der Rückgewinnung der REE aus der beladenen organischen Phase dar und wird daher im Kontext der Rückextraktion beschrieben.

Alle drei vorgestellten Formen der Rückextraktion sollten im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, um einen vollständigen Separationsprozess mit Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierten ILs als Perspektive zu ermöglichen.

Für die experimentelle Durchführung aller Tests zur Rückextraktion ist eine möglichst mit allen REE gleichmäßig beladene organische Phase nötig. Dadurch können statistische Fehler auf Grund unterschiedlicher REE-Anteile in der beladenen organischen Phase minimiert werden. Mit Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierten ILs ist diese Gleichmäßigkeit auf Grund der hohen Selektivität dieser Extraktorklasse lediglich im Bereich der Totalextraktion zu erreichen. Durch einen deutlichen molaren Überschuss (6 - 8fach) an IL im Vergleich zu REE bei einer Extraktion kann diese Totalextraktion jedoch nicht erhalten werden, da mit den verwendeten ILs keine vollständige Trennung der wässriger von der Toluol-Phase eintritt. Die Mizellbildung ist selbst durch Zentrifugation nur temporär zu unterbinden, was unzureichend für die Phasenseparation ist. Durch Verwendung eines leichten molaren Unter- oder Überschusses an IL konnte die Mizellbildung erfolgreich

verhindert und eine bis zu 96% mit REE annähernd gleichmäßig beladene organische Phase generiert werden (vgl. Abschnitt 7.10).

Die im weiteren Verlauf genannten Effizienzen der Rückextraktionen werden als prozentualer Wert der rückextrahierten Stoffmengen REE ($n(\text{REE}_{\text{rück}})$) in Relation zu den eingesetzten Stoffmengen REE der beladenen organischen Phasen ($n(\text{REE}_{\text{org}})$) angegeben:

$$\text{Effizienz} = \frac{100}{n(\text{REE}_{\text{org}})} \cdot n(\text{REE}_{\text{rück}})$$

4.8.1 Fällung der Seltenerdmetalle als Carbonate und Oxalate

Die Fällung als Carbonate oder Oxalate ist die vermeintlich einfachste Art, sämtliche REE in einem Schritt aus der organischen Phase der Extraktion zu entfernen. Diese quantitative Fällung ist mit der Schwerlöslichkeit der REE-carbonat und -oxalate zu begründen^[89] und wurde bereits umfangreich in der Literatur dokumentiert.^[203]

Zunächst wurde eine nahezu REE-gesättigte toluolische Phase mit durch eine Vorextraktion generiert. Aliquots der organischen Phase dieser Vorextraktion wurden in getrennten Experimenten mit einer wässrigen Natriumhydrogen-carbonat- und einer wässrigen Kalium-oxalat-Lösung versetzt und für 15 Minuten gerührt. Alle drei Phasen wurden separiert und auf ihren REE-Gehalt hin untersucht. Die Ergebnisse beider Fällungsversuche sind in Abbildung 4-66 zusammengefasst. Bei der Interpretation der Daten aus Abbildung 4-66 ist zu berücksichtigen, dass der prozentuale REE-Anteil sich auf den REE-Gehalt der eingesetzten organischen Phase der Vorextraktion bezieht. Erreicht die Massenbilanz nach der Extraktion 100%, so bedeutet dies, dass in der Summe gleich viel REE nach der Extraktion detektiert werden konnte wie vor der Extraktion in der wässrigen Phase enthalten war. Die Abweichungen von 100% sind der Messtoleranz des ICP-MS-Analyseverfahrens geschuldet.

Die Fällung durch Kalium-oxalat (links) erreicht trotz eines 14.6-fachen Überschusses nur eine Effizienz von 84%. Laut Literatur ist mit etwa 95% Effizienz bei der Fällung von REE durch Oxalat unter optimalen Bedingungen zu rechnen.^[193] Größere Mengen REE verbleiben in der wässrigen Phase. Wodurch die hohen REE-Anteile der wässrigen Phase verursacht wurden, konnte nicht abschließend geklärt werden. Besonders die hohen Anteile von HREE sind jedoch ein Hinweis auf eine unvollständige Phasentrennung beider flüssiger Phasen, da der REE-Anteil der wässrigen Phase deutlich über der Erwartung liegt.

Bei der REE-Fällung durch Natriumhydrogen-carbonat wurde trotz Zentrifugation keine vollständige Phasentrennung erreicht. Eine leichte Trübung der organischen Phase zum Zeitpunkt der Phasenseparation ist vermutlich für den verhältnismäßig hohen REE-Gehalt

4 Diskussion der Ergebnisse

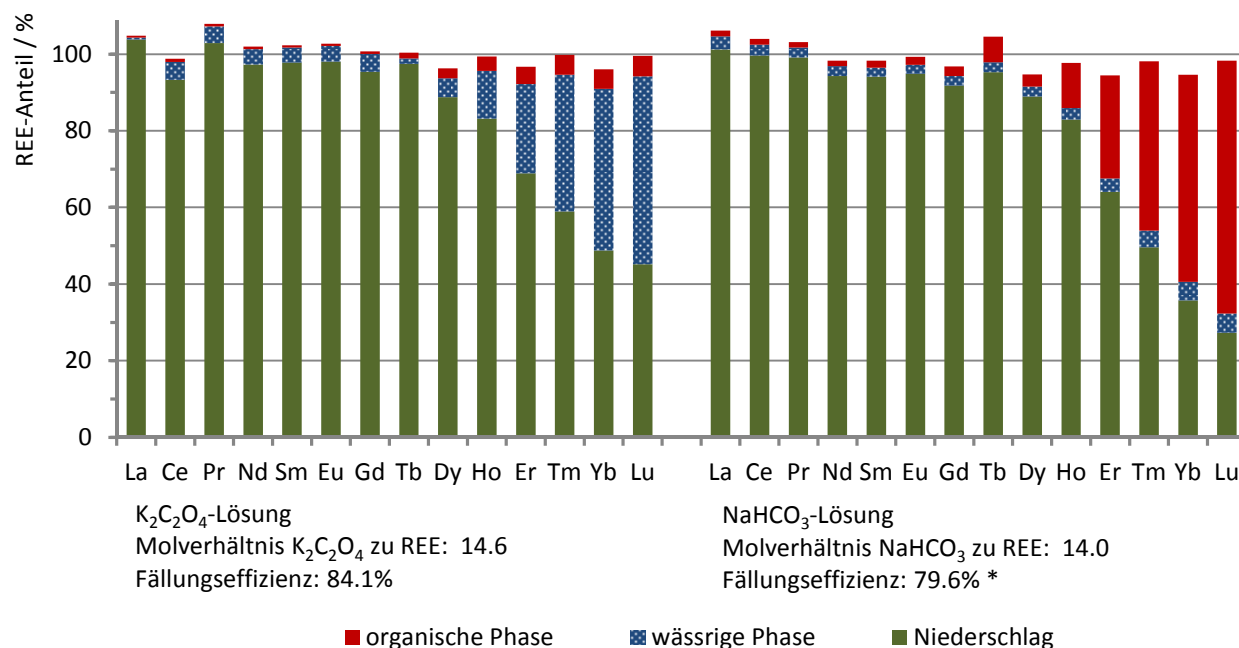


Abbildung 4-66: REE-Anteile der drei Phasen nach der Fällung durch eine K₂C₂O₄-Lösung (links) und eine NaHCO₃-Lösung (rechts). * Nach 30 min noch Reste an Niederschlag in der organischen Phase.

der organischen Phase verantwortlich. Auch in diesem Experiment ist der große Anteil an HREE – diesmal in der organischen Phase – auffällig. Wahrscheinlich wird dieser hohe Anteil an HREE durch Agglomerate verursacht, die durch anhaftende Di(2-ethylhexyl)-oxamat-Anionen noch in der organischen Phase verbleiben und die Trübung hervorrufen. Dieses Problem sollte in einem technischen Prozess kein Problem darstellen, da das Präzipitat in größeren Systemen abfiltriert werden kann.

Die vergleichsweise hohen REE-Anteile in den flüssigen Phasen nach der Fällung als REE-oxalat bzw. -carbonat können wahrscheinlich durch eine längere Verweildauer im Reaktionsgefäß und durch stärkeres Rühren weiter verringert werden.

Für einen technischen Prozess müssen die Vorschläge zur Verbesserung der Effizienz überprüft werden. Die Wahl des jeweiligen Fällungsreagenz ist abhängig vom gewünschten Endprodukt der Separation. REE-carbonate sind im Gegensatz zu den REE-oxalaten leicht in verdünnten Säuren löslich und somit für die nasschemische Verarbeitung nützlich. Beide Fällungsprodukte, REE-carbonate und -oxalate, können für den Vertrieb durch Tempern in ihre Oxide überführt werden.^[193]

4.8.2 Stripping durch unterschiedliche Reagenzien

Beim *Stripping* erfolgt die Rückextraktion des gesamten REE-Gehaltes der beladenen organischen Phase in eine zweite wässrige Phase in einem Schritt. Der Kationenaustausch zwischen den Phasen kann entweder durch einen niedrigen pH-Wert der wässrigen Phase,^[90,142,159,194] durch wasserlösliche, salzartige Komplexbildner^[133,204] oder eine Kombination aus beidem^[133] erreicht werden.

Bei den eigenen Versuchen wurden zunächst Salzsäure-Lösungen unterschiedlicher pH-Werte als *Stripping*-Lösungen getestet. Ein effizientes *Stripping* über 98% konnte mit Salzsäure-Lösung zwischen pH 4.50 und 0.73 nicht erzielt werden. In Abbildung 4-67 ist das Ergebnis des *Strippings* bei pH 0.73 dargestellt. Die Effizienz liegt mit 39.5% deutlich unterhalb eines quantitativen *Strippings*. Durch noch saurere Lösungen kann die Effizienz des *Strippings* mit Sicherheit leicht erhöht werden. Der niedrige pH-Wert stellt jedoch erhöhte Ansprüche an die technische Anwendung und ein wirklich effizientes *Stripping* allein durch Salzsäure ist nicht zu erwarten.

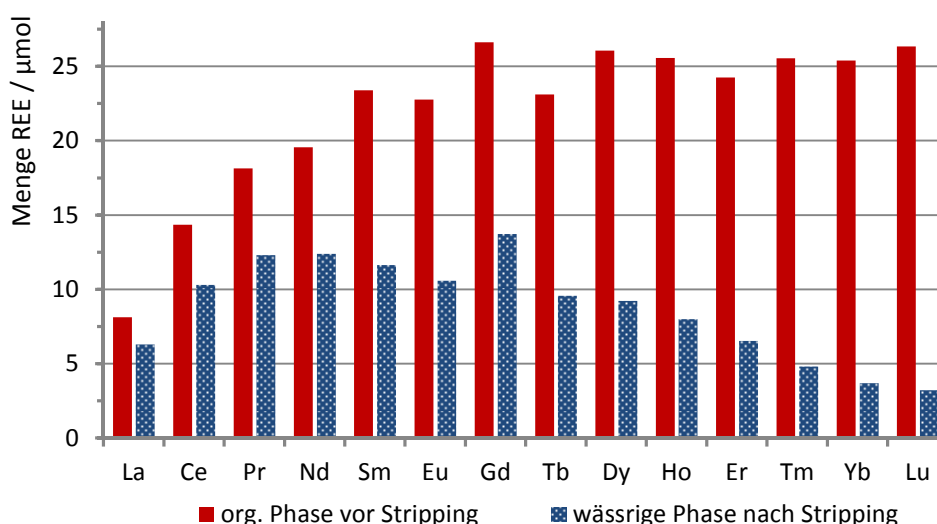


Abbildung 4-67: *Stripping* durch eine Salzsäure-Lösung mit einem pH-Wert von 0.73. Effizienz: 39.5%

Auf Grund des geringen Einflusses von Nitrat-Ionen auf die Selektivität der Extraktion (vgl. Abschnitt 4.7.8) wurde auf einen *Stripping*-Versuch durch verdünnte Salpetersäure verzichtet.

Da niedrige pH-Werte der wässrigen Phase kein effizientes *Stripping* ermöglichen, wurde Ameisensäure als billiger, wasserlöslicher Komplexbildner im Experiment getestet. Ameisensäure-Lösungen weisen zusätzlich einen niedrigen pH-Wert auf, was die Effizienz des *Strippings* weiter erhöhen sollte. Abbildung 4-68 zeigt, dass die Erwartungen nicht erfüllt wurden. Mit einer *Stripping*-Effizienz von 4.75% ist das Ergebnis deutlich schlechter verglichen mit dem *Stripping* durch verdünnte Salzsäure. Verwendet wurde eine

4 Diskussion der Ergebnisse

Ameisensäure-Lösung mit einem pH-Wert von 1.22. Dies entspricht einem Verhältnis von Ameisensäure zu REE von 36.

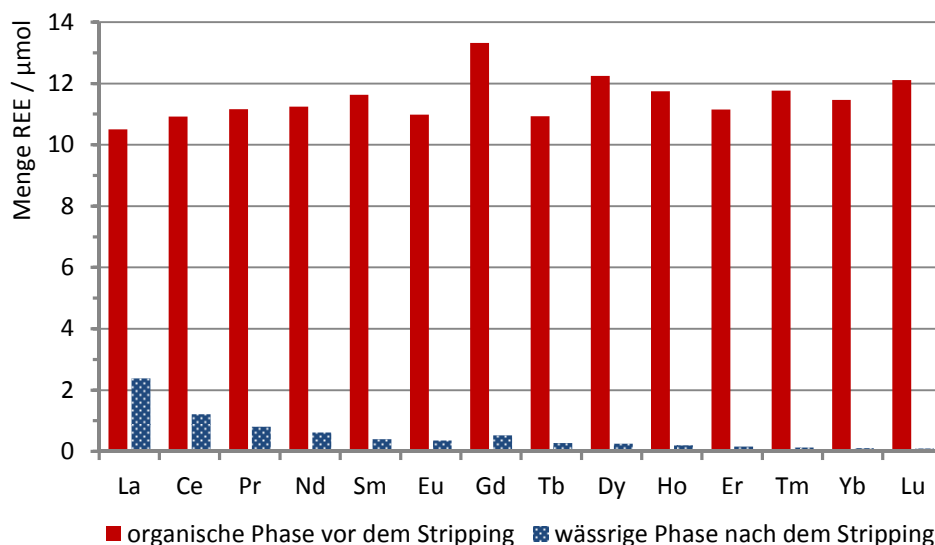


Abbildung 4-68: *Stripping* durch eine Ameisensäure-Lösung. Molverhältnis von Ameisensäure : REE: 36.8, pH_i: 1.2, Rückextraktionsdauer: 25 min (20 °C), Effizienz: 4.75%.

Da selbst dieser deutliche Überschuss an Ameisensäure und ein relativ niedriger pH-Wert der Lösung für ein effizientes *Stripping* nicht ausreichen, wurde nach Gründen für diese geringe Effizienz gesucht. Das Gleichgewicht in Abbildung 4-69 zeigt diesen Grund: Die Rückextraktion von REE in eine wässrige Phase entspricht gleichzeitig auch einer Säure-Base-Reaktion zwischen Ameisensäure und Oxamat und wird eher auf der Seite der protonierten Ameisensäure liegen, da der pK_s-Wert von Ameisensäure mit 3.75^[205] deutlich über dem pK_{s1}-Wert von Oxalsäure (pK_{s1}: 1.25)^[199] liegt.

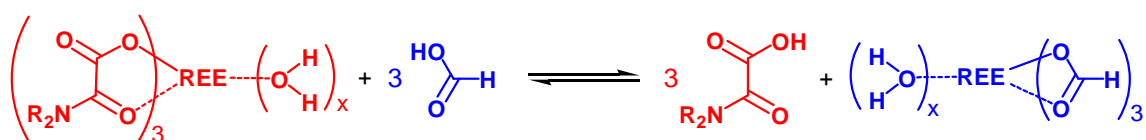


Abbildung 4-69: pH-abhängiges Gleichgewicht des *Strippings* durch Ameisensäure.
Blau: Komponenten in der wässrigen Phase, **rot:** Komponenten in der organischen Phase;
 im Gleichgewicht links ist der Zustand vor und rechts nach der Rückextraktion gezeigt.

Zur Erhöhung der Formiat-Konzentration in der wässrigen Phase wurde die Ameisensäure-Lösung teilweise durch Natriumhydroxid neutralisiert. Durch die Neutralisation wurde eine Lösung mit einem pH-Wert von 5.50 erhalten und der Austausch von REE³⁺ gegen drei Äquivalente Na⁺ ermöglicht. Das Ergebnis dieses Experimentes ist die Steigerung der *Stripping*-Effizienz von 4.75% (Versuch aus Abbildung 4-68) auf 11.3%, wie in Abbildung 4-70 erkennbar ist.

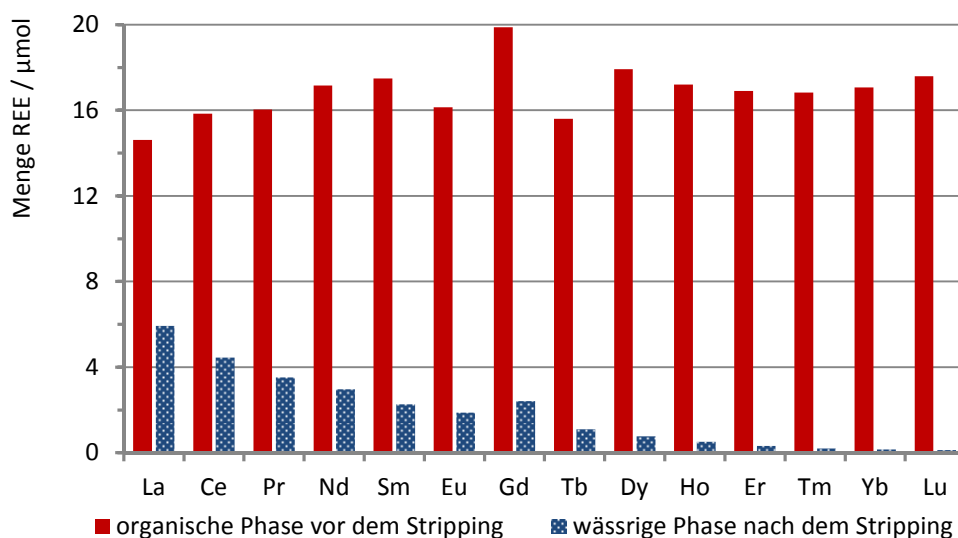


Abbildung 4-70: Stripping durch eine Ameisensäure-Lösung. Molverhältnis von Ameisensäure : REE: 15.0, pH: 5.5, Rückextraktionsdauer: 20 min (20 °C), Effizienz: 11.3%.

Da auch dieses Ergebnis aus Abbildung 4-70 weit von einer quantitativen Rückextraktion entfernt ist und durch die Neutralisation ein weiteres Metall der Mischung zugegeben werden muss, wurden keine weiteren Rückextraktionen durch Ameisensäure als *Stripping*-Reagenz durchgeführt. Offensichtlich stellt Ameisensäure als bidentater Ligand keine ausreichend gute Konkurrenz zu Di(2-ethylhexyl)-oxamat dar.

Aus diesem Grund wurden polydentate Komplexbilder in Erwägung gezogen: Malonsäure, Citronensäure und das Dikalium-Salz der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA). Besonders Citronensäure und EDTA sollten als polare, mehrzählige Liganden ein effizientes *Stripping* gewährleisten, was mehrfach in der Literatur dokumentiert ist.^[133,204]

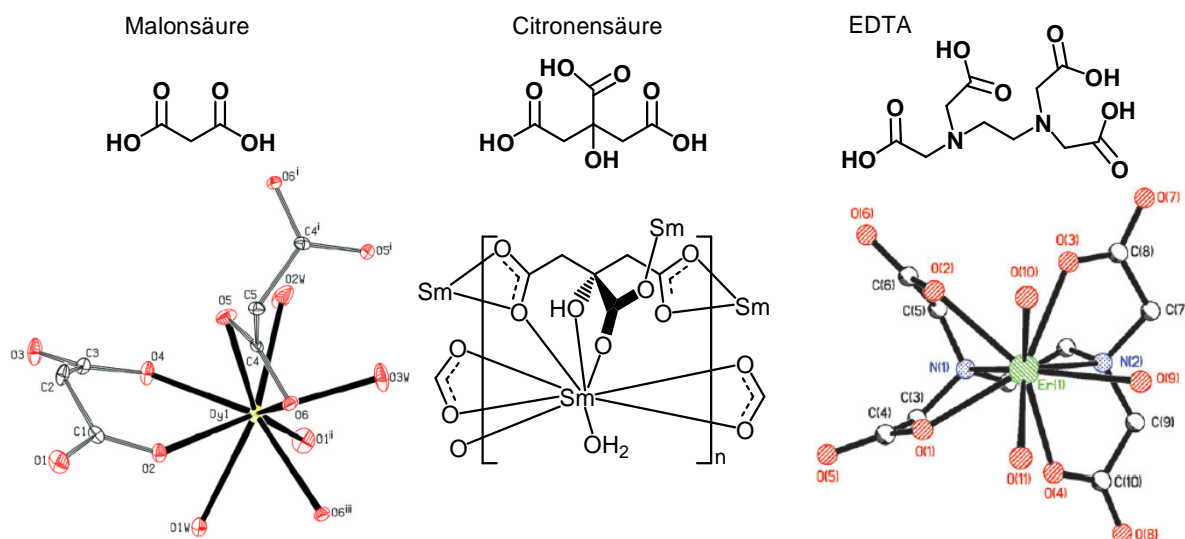


Abbildung 4-71: Komplexbildner zur Rückextraktion von REE aus der beladenen organischen Phase einer Extraktion. Links: Beispiel eines neufach-kordinierten $[\text{Dy}(\text{malonat})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_3]$ -Fragmentes.^[206]

Mitte: Strukturmotiv von $[\text{Sm}(\text{citrat})(\text{H}_2\text{O})]_n$.^[207] Rechts: Struktur des $[\text{Er}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ -Anions.^[208]

4 Diskussion der Ergebnisse

In Tabelle 4-20 sind zum besseren Vergleich die pK_s -Werte aller getesteten Komplexbildner zusammengestellt. Keine dieser Säuren weist einen niedrigeren pK_s -Wert als den der Oxalsäure-Funktionalität von 1.25^[199] auf, wodurch das Gleichgewicht aus Abbildung 4-69 weiter auf der linken Seite liegt, ungeachtet der verwendeten Säure. Daher wird der Austausch von REE durch Protonen alleine keine quantitativen Rückextraktionen ermöglichen.

Mit Blick auf das Gleichgewicht zwischen Oxamat und protoniertem Komplexbildner (vgl. Abbildung 4-69) wurden die *Stripping*-Versuche mit Malonsäure und Citronensäure neben den reinen Säure-Lösungen auch bei einem höheren pH-Wert um 3.6 durchgeführt. Die Abpufferung der jeweiligen Säure-Lösungen erfolgte durch Zugabe von Natriumhydroxid.

Tabelle 4-20: Vergleich der Anschaffungskosten und pK_s -Werte der getesteten *Stripping*-Reagenzien.

<i>Stripping</i> -Reagenzien	Ameisensäure	Malonsäure	Citronensäure	K ₂ -EDTA
pK_s -Werte	3.75 ^[205]	2.85 ^[199]	2.94 4.34 ^[209]	6.82 11.04 ^[210]
Preis pro 500 g in €*	22.60	108.00	81.30	160.00

* Preisvergleich bei Sigma-Aldrich, Stand 5.12.2014.

In Abbildung 4-72 ist die Effizienz der Rückextraktion durch wässrige Malonsäure-Lösungen für jedes REE abgebildet. Deutlich erkennbar sinkt die Effizienz mit zunehmender Ordnungszahl der REE. Entgegen der Erwartung ist die Rückextraktionseffizienz bei pH 3.63 mit 34.5% um 10% geringer als bei pH 0.71.

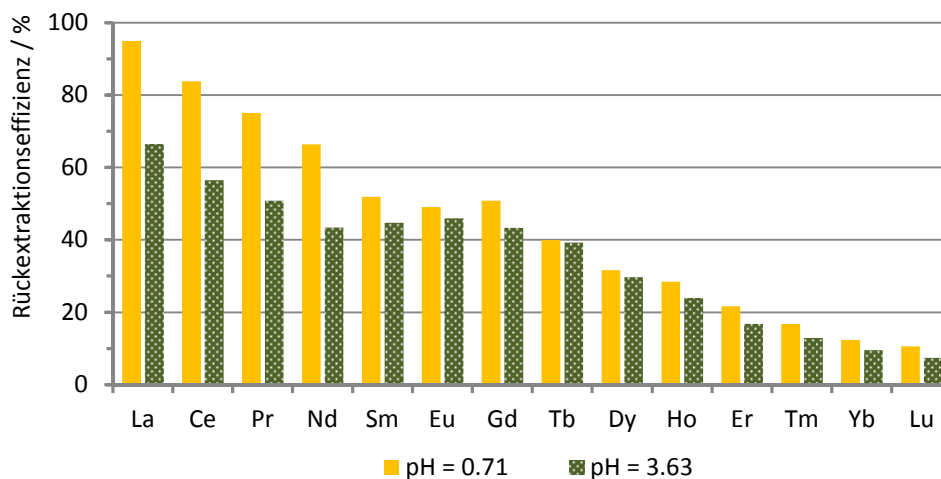


Abbildung 4-72: *Stripping* durch wässrige Malonsäure-Lösungen. Rückextraktionsdauer: 20 min (20 °C)

gelb: Molverhältnis Malonsäure: REE: 15.3, Effizienz: 44.4%,

grün: Molverhältnis Malonsäure: REE: 15.0, Effizienz: 34.5%.

Besonders LREE werden durch Malonsäure bevorzugt unter stark sauren Bedingungen in die zweite wässrige Phase rückextrahiert. Ob diese Tatsache mit der zunehmenden Protonierung von Di(2-ethylhexyl)-oxamat in der organischen Phase unter diesen

Bedingungen in Zusammenhang steht, wurde nicht weiter untersucht, da die erreichte Effizienz keinen Anlass für weitere Experimente gab.

Die Bildung eines Niederschlages, vergleichbar zum Oxalat, konnte bei keiner der beiden Rückextraktionen durch wässrige Malonsäure-Lösungen beobachtet werden, obwohl Malonsäure in Analogie zu Oxalat zur Bildung von REE-Koordinationspolymeren neigt.^[211,212] Auf Grund des Verhältnisses von Malonat zu REE in polymeren Festkörpern von 3 zu 2 ist die Rückextraktion von wasserlöslichen $[\text{REE}(\text{malonat})_2(\text{H}_2\text{O})_x]^-$ - und $[\text{REE}(\text{malonat})_3(\text{H}_2\text{O})_x]^{3-}$ -Komplexen zu erwarten.^[212,213] Bei den eingesetzten molaren Verhältnissen von Malonsäure zu REE von 15 sollte eine vollständige Rückextraktion in die zweite wässrige Phase beobachtet werden. Mit maximal 44.4% liegt die Effizienz zwar über der Effizienz des *Strippings* durch Ameisensäure, jedoch deutlich unter den Erwartungen und ist für eine technische Anwendung zu niedrig.

Der Vergleich der bisher erhaltenen Ergebnisse zeigt nicht die erwartete eindeutige pH-Abhängigkeit der Rückextraktion durch acide, wasserlösliche Komplexbildner. Diesen geringen Einfluss des pH-Wertes auf die Effizienz der Rückextraktion weisen auch die beiden Experimente zur Rückextraktion durch wässrige Citronensäure-Lösungen aus Abbildung 4-73 auf. Besonders bei HREE werden bessere Ergebnisse bei niedrigerem pH-Wert erreicht.

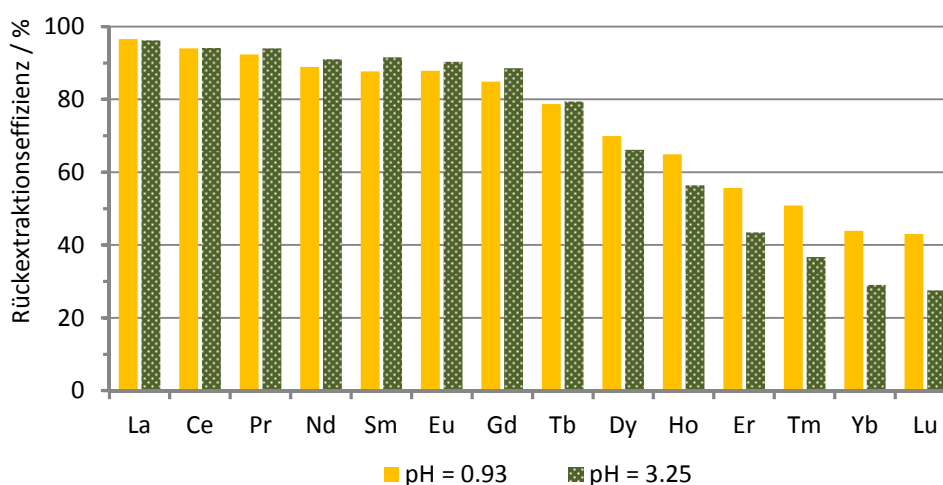


Abbildung 4-73: Stripping durch wässrige Citronensäure-Lösungen: Rückextraktionsdauer: 20 min (20 °C)

gelb: Molverhältnis Citronensäure: REE: 13.8, Effizienz: 73.8%,

grün: Molverhältnis Citronensäure: REE: 14.6, Effizienz: 70.0%.

Diese Beobachtung kann mit der Komplexierung durch Na^+ bei pH 3.25 zusammenhängen, welches die Konkurrenzreaktion zur Komplexierung von REE in der organischen Phase darstellt: Die Rückextraktionseffizienz nimmt bis Tb^{3+} durch die Teilneutralisation durch Natrium-hydroxyd ähnlich dem Gleichgewicht aus Abbildung 4-69 leicht zu. Mit zunehmend kleiner werdendem Ionenradius ab Tb^{3+} tritt Na^+ vermutlich auf Grund des optimaleren Ionenradius zunehmend in Konkurrenz um die Komplexierung durch Citronensäure, wodurch die Rückextraktion von HREE unterdrückt wird. Der Ionenradius

4 Diskussion der Ergebnisse

von Na^+ liegt mit $102 \text{ pm}^{[89]}$ im Bereich der LREE. Mit 70% und mehr liegt die Effizienz der Rückextraktion erstaunlich hoch im Vergleich zu den bisherigen Versuchen mit Ameisen- und Malonsäure und bestätigt die geäußerte Annahme, dass polydentate Komplexbildner eine effizientere Rückextraktion ermöglichen.

Die im Vergleich zur eingesetzten Menge Citronensäure niedrige Rückextraktionseffizienz beider Experimente aus Abbildung 4-73 ist vermutlich durch die Bildung wasserlösliche $[\text{REE}(\text{Hcitrat})_2]^+$ -Komplexe zu erklären. Neben der in Abbildung 4-71 gezeigten Koordination im Polymer kann HCitrat^{2-} in Komplexen als bidentater Ligand fungieren, was die theoretisch berechnete Rückextraktionseffizienz mindert.^[214]

Untermauert wird diese Vermutung auch durch die Rückextraktionsexperimente mit dem Dikalium-Salz von EDTA. In Abbildung 4-74 ist das Ergebnis des ersten Experiments dargestellt. Vergleichbar mit den Daten aus Abbildung 4-73 ist auch für EDTA eine markante Grenze der Rückextraktionseffizienz bei Tb^{3+} zu erkennen: Für LREE bis Gd^{3+} liegt die Effizienz mit knapp unter 80% in einem akzeptablen Bereich. Ab Tb^{3+} bricht die Effizienz hin zu HREE erneut ein.

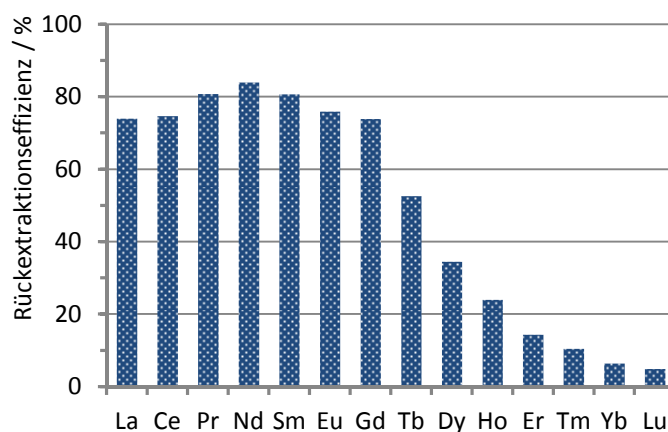


Abbildung 4-74: Stripping durch eine wässrige EDTA-Lösung. Molverhältnis $\text{K}_2\text{-EDTA}$: REE: 1.53, Rückextraktionsdauer: 20 min (20 °C), Effizienz: 49.2%.

Der Grund für diese Abnahme der Rückextraktionseffizienz bei HREE ist nicht der mit zunehmender Ordnungszahl abnehmende REE-Ionenradius. Für nahezu alle REE sind $[\text{REE}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_x]^-$ -Komplexe bekannt, bei denen das REE-Kation in der Kavität von EDTA durch 4 Sauerstoff- und beide Stickstoff-Donoren koordinativ abgesättigt wird.^[208,215] Auch bildet EDTA die stabilsten Komplexe mit zwei- und dreifach geladenen Metallkationen mit Ionenradien zwischen 55 und $75 \text{ pm}^{[89]}$ wodurch die Rückextraktion von HREE bevorzugt werden sollte.

Der Grund für die Selektivität aller *Stripping*-Experimente hin zu LREE wird nicht durch Reagenzien in der wässrigen Phase hervorgerufen. Da alle Versuche aus diesem Abschnitt übereinstimmend diese Selektivität aufweisen, ist davon auszugehen, dass die mit der Ordnungszahl der REE zunehmende Inertheit der REE-oxamat-Komplexe in der organischen Phase die Ursache für die schlechte Rückextraktionseffizienz von HREE ist. Da

bei der Rückextraktion, wie bei der Extraktion, Kationen-Äquivalente zwischen beiden Phasen ausgetauscht werden, wurde $C_8\text{mim}$ als hydrophober, organischer Kation-Vorläufer an Stelle von Natriumhydroxyd zur Neutralisation der *Stripping*-Lösungen verwendet. Das so gebildete 1-(2-Ethylhexyl)imidazolium-Kation ($C_8\text{Him}$) sollte eine stärkere Konkurrenz zu den REE in der organischen Phase darstellen und ein effizientes *Stripping* ermöglichen. Der Kationenaustausch von REE gegen $C_8\text{Him}$ sollte zusätzlich zeigen, ob das Recycling der IL nach Extraktion und Rückextraktion möglich ist (vgl. Abbildung 4-75).

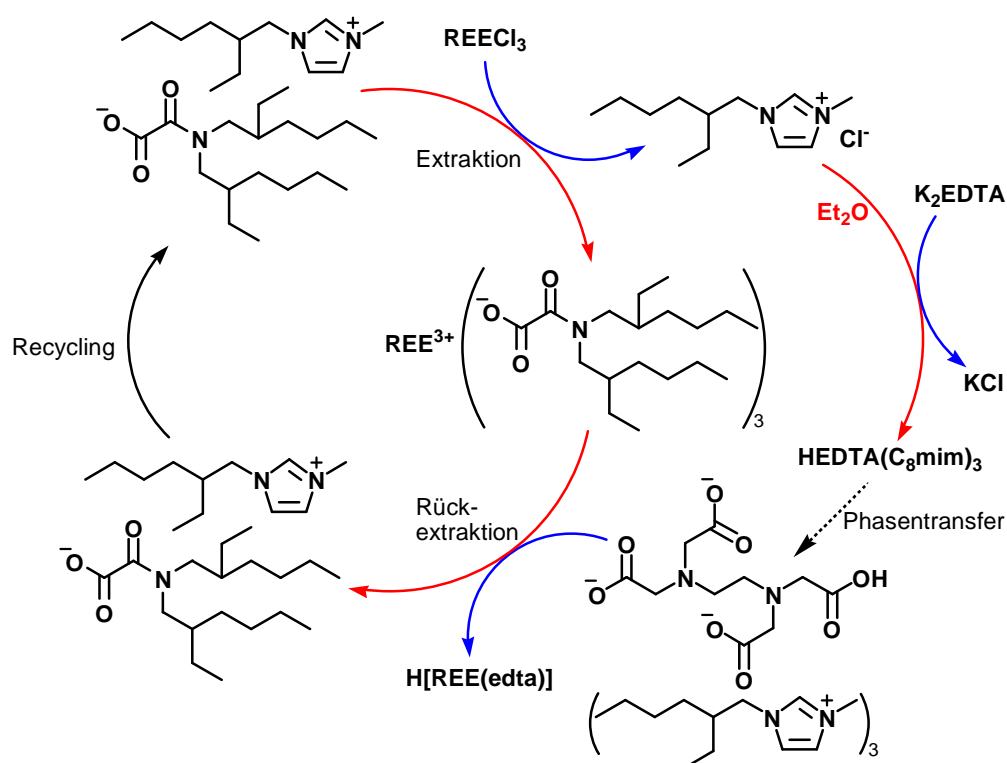


Abbildung 4-75: Vorgeschlagener Extraktionszyklus mit Rückextraktion durch $C_8\text{mim}$ -EDTA.

blau: Komponenten in der wässrigen Phase, rot: Komponenten in der organischen Phase.

Die Ergebnisse der *Stripping*-Versuche in Gegenwart von $C_8\text{Him}$ durch EDTA und Citronensäure, den bislang effizientesten Komplexbildnern, sind in Abbildung 4-76 zusammengefasst. Wie erwartet steigt die Effizienz der Rückextraktion durch Citronensäure von 70.0% (vgl. Abbildung 4-73) auf 85.3%. Auch HREE können unter diesen Bedingungen in großen Mengen aus der organischen Phase rückextrahiert werden. Noch erfolgreicher verläuft die Rückextraktion durch EDTA mit einer Effizienz von 93.1%. Wahrscheinlich trägt die erhöhte EDTA-Menge zusätzlich zur sehr guten Effizienz bei. Um die Effizienz auf über 98% steigern zu können, müssen weitere Versuche durchgeführt werden. Besonders die Bedingungen der Rückextraktion wie die molaren Verhältnisse aller beteiligten Reagenzien zueinander müssen eingehender untersucht werden.

Die hohen Effizienzen beider Rückextraktionen weisen auf einen fast vollständigen Austausch von REE gegen $C_8\text{Him}$ zwischen wässriger und organischer Phase hin. Daher ist anzunehmen, dass in beiden organischen Phasen nach den Rückextraktionen überwiegend

4 Diskussion der Ergebnisse

C₈Him-di(2-ethylhexyl)-oxamat enthalten ist, das der ursprünglich eingesetzten IL C₈mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat zur Generierung einer REE-gesättigten organischen Phase ähnelt. Ein Kreisprozess nach dem Schema aus Abbildung 4-75 ist daher denkbar.

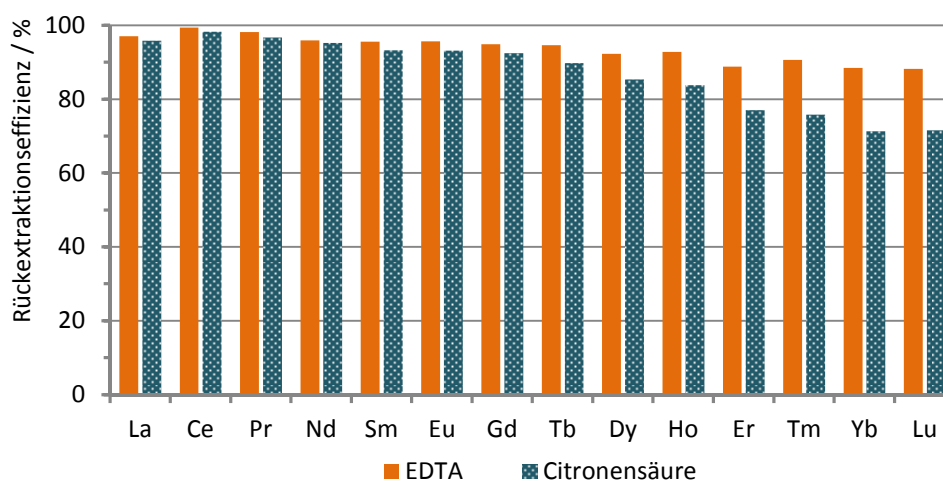


Abbildung 4-76: Stripping durch wässrige Komplex-Lösungen mit 1-(2-Ethylhexyl)imidazol.
Rückextraktionsdauer: 20 min (20 °C); **orange:** Molverhältnisse: K₂-EDTA : REE: 5.65, C₈im : REE: 11.3, Effizienz: 93.1%; **blau:** Molverhältnisse: Citronensäure : REE: 16.9, C₈im : REE: 3.44, Effizienz: 85.3%.

Die Größe der Kavität von EDTA scheint, wie oben angedeutet, lediglich einen geringeren Einfluss auf die Effizienz der Rückextraktion auszuüben. Entscheidend ist wohl der Austausch der Kationen, vergleichbar zur Extraktion (Abschnitt 4.7.2): Zum Ausgleich der Ladungsbilanz beider Phasen beim Übergang der REE aus der organischen in die wässrige Phase scheint C₈Him deutlich besser geeignet zu sein als Protonen oder andere anorganische Kationen, die höhere Affinitäten gegenüber EDTA aufweisen.

In weiterführenden Experimenten sollte der Einfluss des Verhältnisses von C₈Him zu REE auf die Effizienz eingehender untersucht werden. Die vermeintlich kostengünstigste Variante des Kationenaustausches von Protonen gegen REE ist auf Grund der geringen Effizienz der Rückextraktion nicht zu empfehlen.

Da die Rückextraktion durch ein Gemisch von C₈im und K₂-EDTA annähernd quantitativ verläuft, sollte in zukünftigen Versuchen die Rückextraktion von REE durch (C₈Him)₄-ethylendiamintetraacetat untersucht werden. Die Verwendung der Säure von EDTA hat neben der Vermeidung der K⁺-Verunreinigung auch den Vorteil der Kostenersparnis, da der Preis von EDTA pro 500 g bei 66.50 €³ liegt. Darüber hinaus sollte ebenfalls die Extraktion durch C₈Him-di(2-ethylhexyl)-oxamat unter den optimierten Bedingungen von Extraktion 2.3 aus Abschnitt 4.7.9 getestet werden. Sofern durch C₈Him-di(2-ethylhexyl)-oxamat eine vergleichbare Selektivität und Effizienz erzielt werden kann, sollte der Extraktionszyklus aus Abbildung 4-75 mit C₈Him als IL-Kation an Stelle von C₈mim erprobt werden.

³ Sigma-Aldrich, Stand 5.12.2014.

4.8.3 *Scrubbing* durch Salzsäure-Lösungen

Das sogenannte *Scrubbing* ist eine selektive Art der Rückextraktion über mehrere Teilschritte und kommt verbreitet in der Gegenstrom-Extraktion zur Anwendung. Ziel dabei ist die Verstärkung der Extraktionsselektivität über den gesamten Separationsprozess.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das *Scrubbing* von REE durch Salzsäure-Lösungen mit unterschiedlichen pH-Werten getestet. Ziel dieser Testreihe war die Extraktion von REE aus einer sauren wässrigen Phase mit enorm hohen Selektivitäten (vgl. Abschnitt 4.7.9): Würde ein selektives *Scrubbing* unter vergleichbaren pH-Bedingungen gelingen, könnte so die Selektivität der Separation durch Anwendung der Gegenstrom-Extraktion (vgl. Abschnitt 2.2.1) beträchtlich gesteigert werden.

Der pH-Bereich der Salzsäure-Lösungen zwischen pH 1.50 und 0.90 wurde auf Grund der guten Selektivitätswerte in diesem Bereich bei der Extraktion gewählt (vgl. Abschnitt 4.7.7). Um den präparativen Aufwand und die Anzahl an ICP-MS-Messungen zu minimieren, wurde dieselbe mit REE beladene organische Phase nacheinander mit den saurer werdenden Salzsäure-Lösungen gewaschen, wie in Abbildung 4-77 verbildlicht ist. Der REE-Gehalt der organischen Phase ($n(\text{REE}_{\text{org}x})$) vor jedem Waschgang wurde über die Massenbilanz der vorangegangenen Waschungen berechnet. Nach jedem Waschgang wurde die wässrige Phase separiert und deren REE-Gehalt per ICP-MS-Analytik bestimmt.

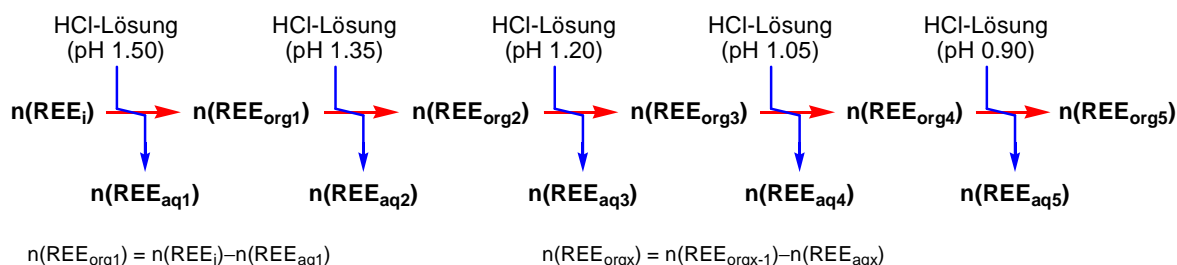


Abbildung 4-77: Darstellung des gesamten *Scrubbing*-Experiments. Jede Kreuzung von roten und blauen Pfeilen entspricht einem *Scrubbing*-Schritt. Die Berechnungen von $n(\text{REE}_{\text{org}x})$ über die Massenbilanz sind im unteren Teil exemplarisch angegeben.

Die Effizienzen aller fünf *Scrubbing*-Schritte sind in Abbildung 4-78 aufgetragen: In 0.15er Schritten wurde der pH-Wert der Salzsäure-Lösungen von pH 1.50 auf 0.90 gesenkt. Deutlich erkennbar nimmt die *Scrubbing*-Effizienz mit zunehmend saurer werdenden Salzsäure-Lösungen zu. Dies entspricht der Erwartung, da die Effizienz der Extraktion von REE aus einer wässrigen in eine organische Phase mit sinkendem pH-Wert abnimmt (vgl. Abbildung 4-53). Der La^{3+} -Gehalt des *Scrubblings* bei pH 0.90 ist auf 95% herabgesetzt worden, da im letzten *Scrubbing*-Schritt 0.25 μmol mehr La^{3+} in die wässrige Phase extrahiert wurde als vorab in der organischen Phase laut Berechnung enthalten war. Diese geringe Abweichung ist durch die Messtoleranz der ICP-MS-Analytik zu erklären.^[135,186] Um einen realistischen Wert angeben zu können, wurde der Wert für La^{3+} auf 95% festgelegt.

4 Diskussion der Ergebnisse

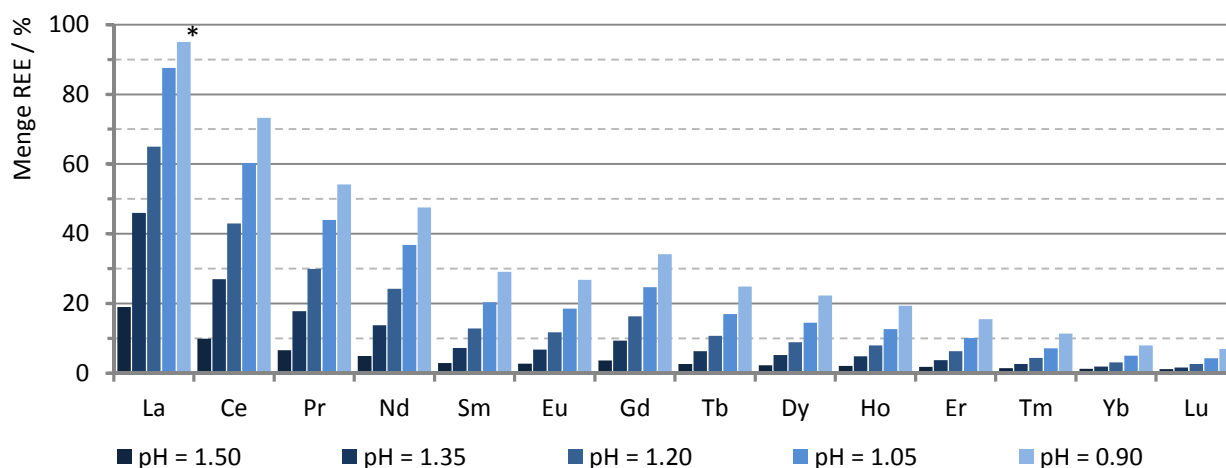


Abbildung 4-78: REE-Anteile der wässrigen Phasen nach dem *Scrubbing* einer Stammlösung durch zunehmend saurer werdende Salzsäure-Lösungen. * Der La^{3+} -Gehalt wurde auf 95% festgelegt, da die Massenbilanz knapp über 100% liegt.

Da beim *Scrubbing* analog zur Extraktion die Selektivität und die Effizienz mit entscheidend für die Effizienz des gesamten Separationsprozesses sind, wurden für jeden *Scrubbing*-Schritt analog zu den Extraktionen die drei Selektivitätsparameter $\Sigma_{\text{REE}/n-1\text{REE}}$, $\Sigma_{\text{REE}/\text{La}}$ und Σ_{total} und die Effizienz bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-79 zusammengestellt. Erstaunlicherweise nehmen sowohl Selektivität als auch Effizienz mit abnehmendem pH-Wert der Salzsäure-Lösungen zu. $\Sigma_{\text{REE}/n-1\text{REE}}$ und $\Sigma_{\text{REE}/\text{La}}$ des *Scrubblings* erreichen bei pH 1.05 Werte weit über denen anderer getesteter Extraktionsparameter wie die Extraktionsdauer (Abschnitt 4.7.3), die Konzentrationen beider Phasen (Abschnitt 4.7.5) oder die Temperatur (Abschnitt 4.7.6).

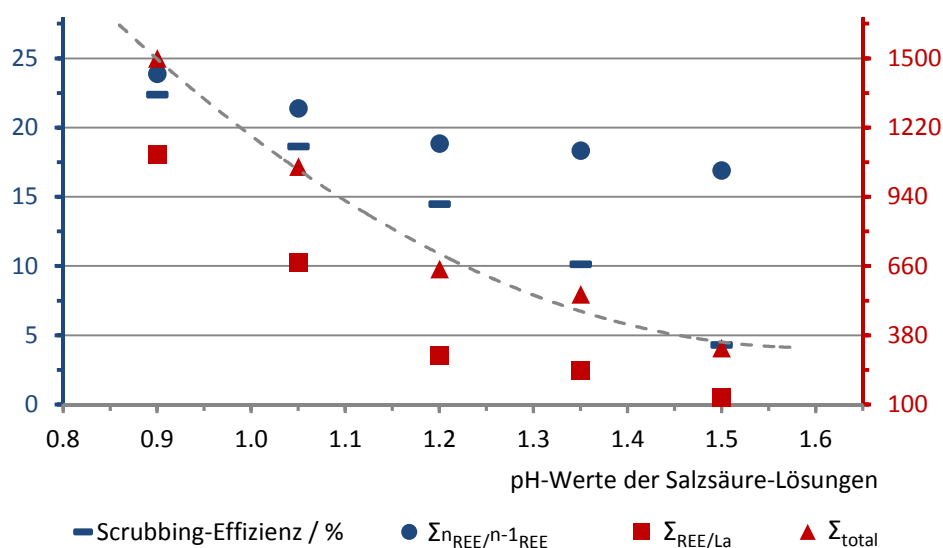


Abbildung 4-79: Einfluss des pH-Wertes einer wässrigen Salzsäure-Lösung auf die Selektivität des *Scrubblings*.

Besonders interessant für einen technischen Separationsprozess ist der pH-Bereich zwischen 1.0 und 1.1, da in diesem Bereich die Selektivität der Extraktion durch

Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierte ILs ein absolutes Maximum erreicht (vgl. Abschnitt 4.7.7). Dieser pH-Bereich der wässrigen Phase eignet sich daher außerordentlich gut für die Separation von REE durch Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierte ILs in einer Gegenstrom-Extraktion, da sowohl die Extraktion aus der organischen Phase mit höchster Selektivität verläuft als auch die Konkurrenz zwischen beiden Phasen beim *Scrubbing* sehr hoch ist. Vorteilhaft an der Verknüpfung von Extraktion und *Scrubbing* ist die Tatsache, dass die Selektivitäten beider Phänomene sich gegenseitig ergänzen: Werden bei der Extraktion bevorzugt HREE aus der wässrigen in die organische Phase überführt, bevorzugt das *Scrubbing* LREE, die aus der organischen in die wässrige Phase übergehen. Dadurch werden HREE in der organischen und LREE in der wässrigen Phase einer Gegenstrom-Separation angereichert.

4.9 Extraktion von Selenerdmetallen in Gegenwart anderer Metalle

Aus ökologischen Gründen, wegen knapper werdender Rohstoffressourcen und der marktbeherrschenden Stellung weniger Länder rückt besonders das Recycling von Elektroschrott zur Rückgewinnung von REE zunehmend in den Fokus zur Sicherung der Rohstoffversorgung. Als *Specialty metals* deklariert^[216] kommen REE nur in geringen Mengen in elektronischen Bauteilen vor: Der Eu-Gehalt in alten Röhrenbildschirmen liegt bei etwa 1.5 gew.% der Metallmenge.^[217] Mit bis zu 10% deutlich höher ist beispielsweise der REE-Anteil in Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren^[218] oder in NdFeB-Permanentmagneten.^[219] Im Blickpunkt des Recyclings von Elektroschrott, dem sogenannten *Urban mining*, steht daher eine effiziente Abtrennung der REE von den Hauptbestandteilen, den so genannten *Major metals* wie Eisen oder Kupfer.

Um die in dieser Arbeit zur Separation von REE entwickelten Dialkyl-oxamat basierten ILs auf ihre Tauglichkeit zur Trennung von REE und M^{n+} zu testen, wurde eine Extraktion von REE in Gegenwart von Al^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} und Zn^{2+} (M^{n+}) durchgeführt. Diese Elemente machen den Hauptbestandteil des Metalls im Elektroschrott aus.^[217] Für den Test wurde, wie bei den Extraktionen von REE aus Abschnitt 4.7, C_8mim -di(2-ethylhexyl)-oxamat als Extraktor verwendet. Das molare Verhältnis von IL-Anion zu REE wurde niedrig bei 0.66 gewählt, um die zu erwartende Selektivität der Extraktion auch in Bezug auf die REE beobachten zu können. Dieses Molverhältnis ermöglicht eine Extraktionseffizienz von etwa 22% REE unter der Vorraussetzung, dass keine M^{n+} extrahiert werden. Die eingesetzten Metall-Äquivalente sind in Tabelle 4-21 zusammengestellt und zeigen, dass die Mengen der M^{n+} deutlich über denen der REE liegen, ähnlich der Zusammensetzung im

4 Diskussion der Ergebnisse

Elektroschrott. Daher liegt das molare Verhältnis von IL-Anion zu M^{n+} mit 0.14 vergleichsweise niedrig.

Tabelle 4-21: Prozentuale Verteilung der Anteile jedes Metalls in der wässrigen Phase vor der Extraktion.

Metall	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
Anteil / mol%	1.18	1.18	1.22	1.25	1.26	1.17	1.49	1.17	1.31	1.23
Metall	Er	Tm	Yb	Lu	Al	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Anteil / mol%	1.22	1.21	1.25	1.27	11.4	5.33	15.4	15.6	15.0	19.8

Wie aus Abbildung 4-80 hervorgeht, werden entgegen der Erwartung alle REE ohne nennenswerte Selektivität extrahiert. Die bisherigen Extraktionen aus Abschnitt 4.7 weisen jedoch eine deutliche Selektivität zu HREE der eingesetzten IL auf. Die vergleichsweise niedrige Effizienz von 2.4%, mit der die REE extrahiert wurden, ist mit der Konkurrenz durch M^{n+} zu erklären. Besonders Fe^{3+} wird mit hoher Effizienz durch Di(2-ethylhexyl)-oxamat in die organische Phase extrahiert.

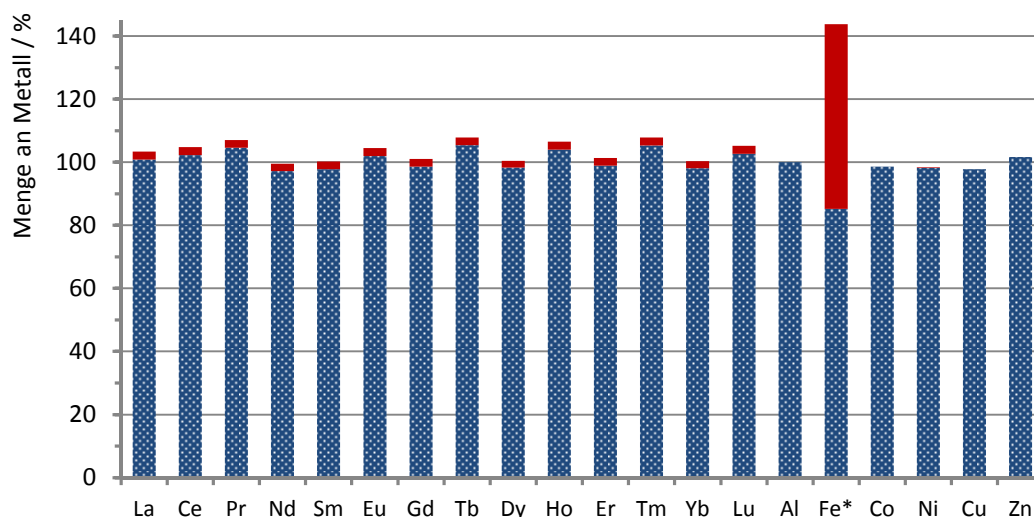


Abbildung 4-80: REE- und M^{n+} -Anteil der wässrigen Phase (blau) und der organischen Phase nach der Extraktion (rot). Molverhältnisse: IL : REE: 0.66, IL : M^{n+} : 0.23, Extraktionsdauer: 20 min (20 °C).

*Der Fe^{3+} -Anteil der organischen Phase ist auf Eisenverunreinigungen beim Aufschluss für die ICP-MS-Analytik zurückzuführen.

Zwar weicht die Verteilung der Fe^{3+} -Menge auf beide Phasen deutlich von der 100% Massenbilanz ab, dies ist aber durch die Kontamination der organischen Phase bei deren Aufschluss für die ICP-MS-Analytik erklärbar: Säuren enthalten geringe Mengen salzartiger Verunreinigungen, unter anderem Fe^{3+} . Beim Verdampfen der Säuren während des Aufschlusses verbleiben diese Salze in der Probe und erhöhen den Fe^{3+} -Gehalt der organischen Phase. Aus Kostengründen wurden die Aufschlüsse der organischen Phasen nicht mit hoch reinen, *subboiled distilled* Säuren⁴ durchgeführt. Da der Fe^{3+} -Gehalt der

⁴ *Subboiled distilled* Säuren enthalten besonders wenige Metallverunreinigungen, da diese Säuren zur Aufreinigung etwas unterhalb ihres Siedepunktes destilliert werden.

organischen Phasen der vorangegangenen Extraktionen aus Abschnitt 4.7 nach deren Aufschluss nicht per ICP-MS-Analytik bestimmt wurde, kann keine Aussage über die Fe^{3+} -Verunreinigung durch die beim Aufschluss verwendeten Säuren getroffen werden. Wird der Fe^{3+} -Anteil der organischen Phase, wie in der Literatur üblich, aus der Massenbilanz der eingesetzten wässrigen Lösung vor der Extraktion abzüglich des Anteils der wässrigen Phase nach der Extraktion errechnet, werden ca. 15% Fe^{3+} extrahiert. Die daraus resultierende Gesamteffizienz bezüglich aller Metalle der Extraktion aus Abbildung 4-80 liegt bei etwa 3.6%. Damit liegt die Effizienz im Bereich zwischen der kalkulierten Effizienz für die Extraktion der neutralen Komplexe und der Effizienz für die Extraktion der αt -Komplexe und entspricht damit der Erwartung.

Erstaunlich ist das Ergebnis der Extraktion bei der Betrachtung der Extraktionseffizienzen der M^{n+} , abgesehen von Fe^{3+} : Bei Al^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} und Zn^{2+} kann keine Extraktion per ICP-MS-Analytik nachgewiesen werden. Ni^{2+} kann in der organischen Phase detektiert werden, aber lediglich in geringen Mengen unter 0.15%. Da die Extraktionseffizienz aller Metalle zusammen im erwarteten Bereich liegt, ist auch nicht von der Bildung wasserlöslicher M^{n+} -oxamat-Komplexe auszugehen. Die Bildung solcher Komplexe würde die Effizienz erheblich senken. Die Bildung eines Niederschlages im Verlauf der Extraktion konnte nicht beobachtet werden.

Zum Vergleich des Ergebnisses mit Literaturexperimenten sind in Abbildung 4-81 die D -Werte jedes extrahierten Metalls gezeigt. Die D -Werte der REE liegen alle bei 0.24 (± 1). Bei Betrachtung der D -Werte der Extraktionen durch $[\text{P}_{66614}][\text{MA}]$ und $[\text{A336}][\text{NO}_3]$ in Abbildung 4-82 sind lediglich die schwarzen Balken zu beachten, da die hellen Balken die D -Werte der Einzelsextraktion der Metalle angeben. Da in den Literaturversuchen kein Al, Fe und Cu verwendet wurde, werden diese Metalle in der weiteren Diskussion nicht berücksichtigt.

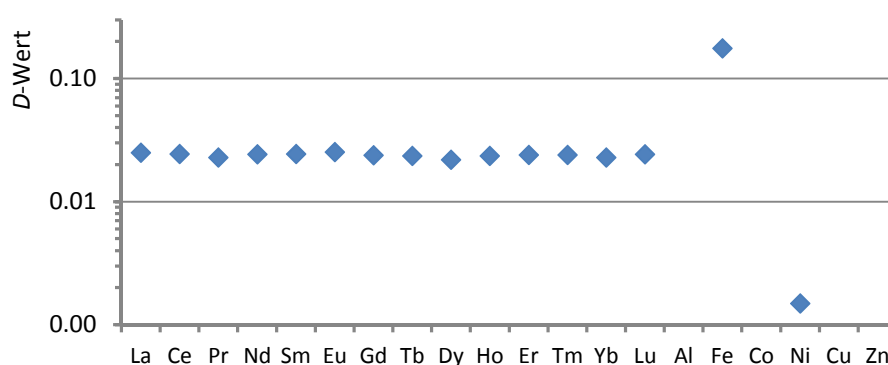


Abbildung 4-81: D -Werte der extrahierten Metalle. Molverhältnisse: IL : REE: 0.66, IL : M^{n+} : 0.23, Extraktionsdauer: 20 min (20 °C).

Beim ersten Vergleich fallen die niedrigen D -Werte aus Abbildung 4-81 auf. Diese niedrigen D -Werte können durch das relativ kleine molare Verhältnis von $\text{C}_8\text{mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat}$ zur Summe aller extrahierten Metalle von lediglich 0.12 erklärt werden. Die hohen Extraktionseffizienzen durch $[\text{P}_{66614}][\text{MA}]$ und $[\text{A336}][\text{NO}_3]$ wird durch

die reine, unverdünnte IL-Phase hervorgerufen. Zusätzlich ist zu beachten, dass die Übergangsmetalle in der Extraktion durch C_8mim -di(2-ethylhexyl)-oxamat im Überschuss eingesetzt wurden (vgl. Tabelle 4-21), während bei den Extraktionen aus Abbildung 4-82 äquimolare Mengen aller Metalle verwendet wurden.^[159,201] Der molare Überschuss der Übergangsmetalle Co, Ni und Zn beträgt im Mittel etwa 13.6. Wird dieser Faktor mit einbezogen liegen zwischen D_{Ni} und dem Mittelwert aller D_{REE} in etwa die gleichen Abstände wie zwischen D_{Co} und dem Mittelwert der D_{REE} in Abbildung 4-82 rechts. Auch die geringe Selektivität mit der REE in beiden Extraktionen durch $[A336][NO_3]$ und C_8mim -di(2-ethylhexyl)-oxamat extrahiert werden ist auffällig, da beide Extraktoren eigentlich hohe Selektivitäten erzielen. Der große Vorteil von C_8mim -di(2-ethylhexyl)-oxamat gegenüber $[P_{66614}][MA]$ und $[A336][NO_3]$ besteht in der extrem geringen Affinität zu Co und Zn. In weiterführenden Versuchen sollte daher die Menge an IL relativ zu den Metallen erhöht werden, um eine höhere Effizienz bei der Extraktion der REE zu erzielen.

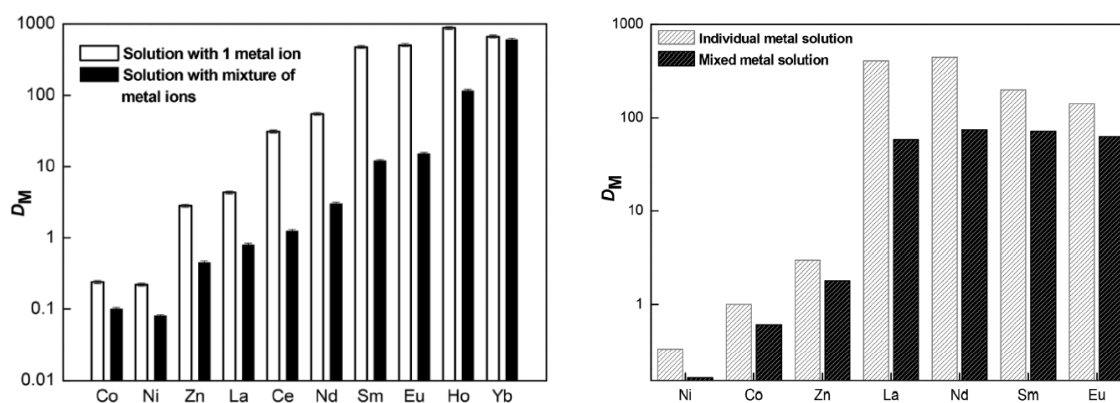


Abbildung 4-82 links: Extraktion von Metallen durch $[P_{66614}][MA]$ in $[P_{66614}][NO_3]$, Verhältnis von $[P_{66614}][MA]$ zu M^{n+} : 8.33;^[159] rechts: Extraktion von Metallen durch $[A336][NO_3]$.^[201]

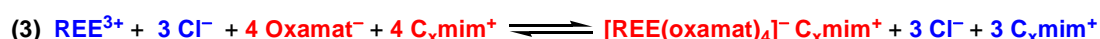
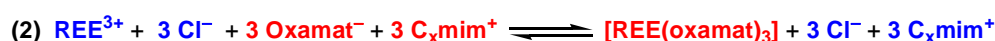
4.10 Extraktionsmechanismus

Die Diskussion des Mechanismus gestaltet sich extrem schwierig, da auf Grund der Komplexität der Extraktion eindeutige Beweise nur schwer zu erhalten sind. Zur besseren Übersicht sind in Abbildung 4-83 nochmals die beiden möglichen Grundtypen des Extraktionsmechanismus gezeigt. Der Anionen-Austauschmechanismus wird anhand des hydrophoben Charakters des IL-Anions ausgeschlossen. Anhand der Erkenntnisse aus den durchgeführten Experimenten soll in diesem Abschnitt der Extraktionsmechanismus argumentativ erarbeitet werden.

Ionenpaarextraktion



Kationen-Austauschmechanismus



Auswaschen der IL in die wässrige Phase



Abbildung 4-83: Zusammenfassung der möglichen Ionen-Austauschmechanismen von REE durch Alkyl-oxalat, -oxamat und Dialkyl-oxamat basierte ILs. **Blau:** Komponenten in der wässrigen Phase; **Rot:** Komponenten in der organischen Phase; im Gleichgewicht links ist der Zustand vor und rechts nach der Extraktion gezeigt.

Die Reaktionsgleichungen in Abbildung 4-83 suggerieren ein Gleichgewicht, das sich im Verlauf der Extraktion einstellt. Diese Interpretation ist so nicht zutreffend. Durch die Konkurrenzexperimente aus Abschnitt 4.6 wurde der kontinuierliche Austausch von Ionen zwischen beiden flüssigen Phasen im Verlauf einer Extraktion bewiesen: Entgegen der Selektivität von Di(2-ethylhexyl)-oxamat hin zu HREE konnte die Extraktion größerer Mengen Ce^{3+} aus einer wässrigen in eine mit Er^{3+} beladene organische Phase nachgewiesen werden (Experiment aus Abbildung 4-35). Dass diese Extraktion sich im Gleichgewichtszustand befunden hat, ist jedoch zu bezweifeln, da die Änderung der Selektivität mit der Dauer einer Extraktion enormen Schwankungen unterliegt. Aus Abbildung 4-43 geht hervor, dass mit zunehmender Extraktionsdauer eine deutliche Abnahme der Selektivität zu beobachten ist. Bei Extraktionsdauern zwischen 15 und 30 Minuten⁵ wurde daher bei keiner Extraktion bei der Phasentrennung der thermodynamische Gleichgewichtszustand erreicht.

Diese Dynamik des Extraktionsprozesses soll durch die in Abbildung 4-83 aufgestellten Gleichungen beschrieben werden. Welcher Austauschmechanismus tatsächlich vorliegt, soll im folgenden Absatz diskutiert werden. Die Möglichkeit, dass unterschiedliche

⁵ Innerhalb dieser Zeitspanne wurden alle anderen Extraktionsexperimente dieser Arbeit durchgeführt.

Mechanismen gleichzeitig ablaufen, sollte zunächst nicht ausgeschlossen werden, da ILs in Extraktionen mehrere Austauschmechanismen ermöglichen können.^[90]

Die Extraktion eines Ionenpaares in die organische Phase (Gleichung 1, Abbildung 4-83) ist auszuschließen, da die Extraktion eines schwachkoordinierenden Anions wie Chlorid in einem REE-Komplex in die Toluol-Phase unwahrscheinlich ist. Auch die Extraktion nackten Chlorids zum Ausgleich der Ladungsbilanz gebildeter REE-IL-Komplexe ist nicht zu erwarten. Gestützt werden diese Überlegungen durch das identische Extraktionsverhalten von Di(2-ethylhexyl)-oxamat in Gegenwart unterschiedlicher REE-Gegenionen aus Abschnitt 4.7.8: Sowohl die Selektivität als auch die Effizienz der Extraktion von REE-chloriden und -nitraten weisen vergleichbare Werte auf.

Falls das REE-Gegenion in die organische Phase extrahiert würde, sollte das koordinierende Nitrat-Anion einen deutlichen Einfluss auf das Extraktionsverhalten des Extraktors nehmen, wie das Beispiel von [A336][P204] und [A336][P507] in Abbildung 4-56 zeigt. Den Beweis gegen die Extraktion eines Ionenpaares konnten NMR-Spektren einer Extraktion von La^{3+} in *d*8-Toluol erbringen: Im ^1H -NMR-Spektrum der organischen Phase nach der Extraktion (Spektrum (1), Abbildung 4-84) sind keine Signale dem IL-Kation zuzuordnen, dafür aber im ^1H -NMR-Spektrum der wässrigen Phase (3). Dies beweist den vollständigen Austausch des IL-Kations durch REE in die wässrige Phase und schließt die Extraktion von REE-Ionenpaaren, auf Grund der Elektroneutralität, aus. Diese Sachlage wird auch durch die entsprechenden ^{13}C -NMR-Spektren aus Abbildung 4-33 gestützt.

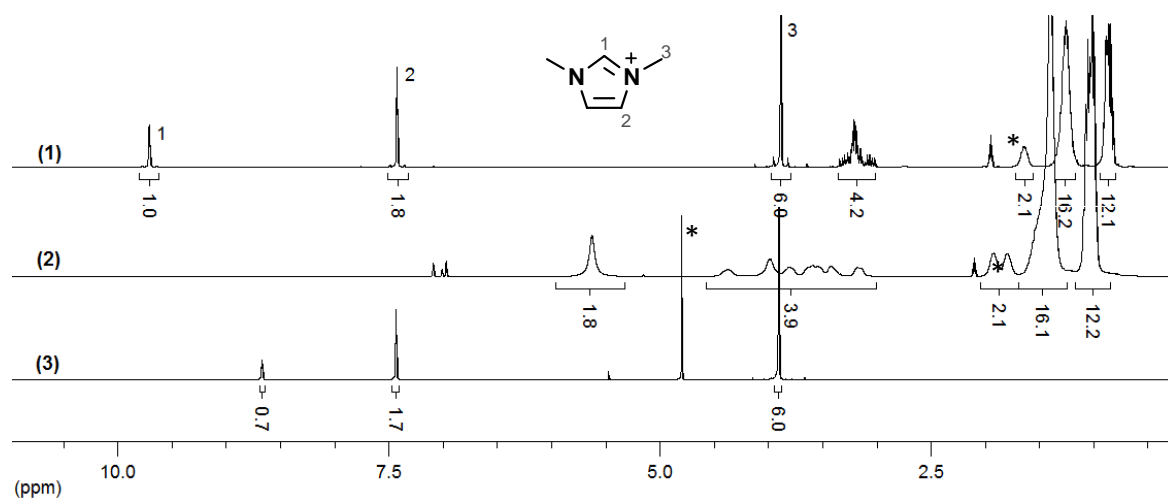


Abbildung 4-84: (1) ^1H -NMR-Spektrum von C_1mim -di(2-ethylhexyl)-oxamat in CD_3CN^* , die markierten Signale sind C_1mim zuzuordnen. (2) ^1H -NMR-Spektrum der organischen Phase in *d*8-Toluol* nach der Extraktion, (3) ^1H -NMR-Spektrum der wässrigen Phase in D_2O^* nach der Extraktion von La^{3+} .

Durch diese NMR-Spektren kann ebenfalls das Auswaschen der IL in die wässrige Phase (Gleichung 4, Abbildung 4-83) für Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierte Extraktoren ausgeschlossen werden, da keine entsprechenden Signale des IL-Anions in der wässrigen Phase detektiert werden konnten. Außerdem würde das Auswaschen der IL eine deutlich niedrigere Effizienz der Extraktion verursachen.

Für Alkyl-oxalate basierte ILs scheint das Auswaschen nach Mechanismus 4 zumindest bei geringen molaren Verhältnissen von IL zu REE einzutreten: Das schlechte Extraktionsverhalten von mP_{444} -2-ethylhexyl-oxalat bei der Extraktion von La^{3+} in Abbildung 4-25 könnte auf die Bildung wasserlöslicher REE-oxalat-Komplexe hindeuten. Erst ab einem Verhältnis von IL zu REE von drei steigt die Effizienz der Extraktionsreihe an, wodurch verstärkt extrahierbare $[REE(oxalat)_3]^-$ und $[REE(oxalat)_4]^-$ -Komplexe gebildet werden. Ob wirklich vier 2-Ethylhexyl-Reste im $[REE(anion)_x]^{3-x}$ -Komplex für eine effiziente Extraktion in die toluolische Phase nötig sind, ist zu bezweifeln, da mP_{444} -(2-ethylhexyl)-oxamat eine deutlich verbesserte Effizienz gegenüber mP_{444} -(2-ethylhexyl)-oxalat zeigt. Daher ist auszuschließen, dass vier 2-Ethylhexyl-Reste im extrahierten $[REE(anion)_x]^{3-x}$ -Komplexe für eine effiziente Extraktion nötig sind.

Ein weiterer Grund für die schlechte Effizienz von 2-Ethylhexyl-oxalat basierten ILs ist wahrscheinlich die gegenüber Alkyl-oxamat und Dialkyl-oxamat basierten ILs deutlich schwächer ausgeprägte Basizität des Alkyl-oxalat-Anions. Die deutlich schwächere Koordination an REE-Kationen erschwert so den Aufbau extrahierbarer REE-oxalat-Komplexe nach Abbildung 4-85, was die niedrige Effizienz erklärt.

Da die Gleichungen 1 und 4 aus Abbildung 4-83 für Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierte ILs auszuschließen sind und die spektroskopischen Daten den vollständigen Austausch von C_{1mim} während der Extraktion beweisen, stehen nur noch die beiden Kationen-Austauschprozesse 2 und 3 zur Diskussion. Die NMR-Spektren aus Abbildung 4-33 und Abbildung 4-84 beweisen den vollständigen Kationen-Austausch der Extraktion von La^{3+} durch C_{1mim} -di(2-ethylhexyl)-oxamat. Auf Grund der streng geltenden Elektroneutralität kommt daher nur die Extraktion von neutralen $[La(oxamat)_3]$ -Komplexen in Frage. Auch die Extraktion von Ce^{3+} durch die gleiche IL in Abbildung 4-30 und durch C_{4mim} -di(2-ethylhexyl)-oxamat in Abbildung 4-31 weisen einen Verlauf der Extraktionseffizienz mit zunehmendem molaren Verhältnis von IL zu REE nahe dem berechneten Verlauf einer Extraktion von $[REE(oxamat)_3]$ -Neutralkomplexen auf. Auch in diesen beiden Experimenten wurden also vorrangig $[Ce(oxamat)_3]$ -Komplexe in die organische Phase extrahiert. Die Extraktion von at -Komplexen nach Gleichung 3 hätte eine deutlich verringerte Effizienz zur Folge. Daher ist der Kationen-Austauschmechanismus 2 aus Abbildung 4-83 für diese Experimente der zutreffende Extraktionsmechanismus.

Die Abhängigkeit der Extraktionseffizienz von der Löslichkeit des IL-Kations in Wasser in beiden Extraktionsserien von Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierten ILs aus Abbildung 4-32 und Abbildung 4-42 deutet auf einen weiteren Extraktionsmechanismus hin. Die für hydrophobe IL-Kationen deutlich niedrigeren Effizienzen entsprechen nicht mehr der Extraktion von $[REE(oxamat)_3]$ -Komplexen, sondern nähern sich der berechneten Effizienz der Extraktion von $[REE(oxamat)_4]^-$ -Komplexen an. Besonders die Effizienz der Extraktion von REE durch C_{12mim} -di(2-ethylhexyl)-oxamat beweist, dass in Gegenwart hydrophober IL-Kationen vorrangig at -Komplexe in die organische Phase extrahiert werden oder. Das entspricht dem Mechanismus 3. An dieser Stelle soll nicht ausgeschlossen werden, dass

bei ILs mit hydrophoben Kationen IL-Äquivalente im nicht am Extraktionsprozess teilnehmen und in der organischen Phase verbleiben.

Der Mechanismus der Extraktion von REE durch Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierte ILs beruht also auf dem Kationen-Austausch. Die Stöchiometrie des Austausches wird dabei maßgeblich durch die Löslichkeit des IL-Kations in Wasser beeinflusst und nicht durch unterschiedliche REE. Das für fast alle Extraktionen verwendete IL C_8mim -di(2-ethylhexyl)-oxamat ermöglicht, nach Auswertung aller Extraktionen, einen statistischen Mittelwert des Verhältnisses von IL-Anion zu REE in der organischen Phase von 3.39. Damit werden im Mittel deutlich mehr $[REE(oxamat)_3]$ -Komplexe extrahiert als negativ geladene $[REE(oxamat)_4]^-$ -Komplexe.

Auf Grund der anfangs beschriebenen Dynamik des Kationen-Austausches ist davon auszugehen, dass während der Extraktion kein inerter $[REE(oxamat)_x]^{3-x}$ -Komplex gebildet wird, sondern ein steter Ligandenaustausch herrscht.

Die am Anfang dieses Abschnitts erläuterte Dynamik des Ligandenaustausches während einer Extraktion mehrerer REE mit starker Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewichtszustand legt eine kinetisch gesteuerte Kontrolle der Selektivität nahe. Um diesen Zustand genauer zu beschreiben, werden im weiteren Verlauf zwei postulierte Mechanismen anhand der Experimente dieser Arbeit diskutiert:

In Abbildung 4-85 ist der postulierte dreistufige Aufbau von extrahierbaren $[REE(oxamat)_3]$ -Komplexen veranschaulicht. Der $[REE(oxamat)]^{2+}$ -Komplex existiert vermutlich nur an der Phasengrenze, da das verwendete Di(2-ethylhexyl)-oxamat nicht in Wasser löslich ist und ein Di(2-ethylhexyl)-oxamat-Ligand nicht ausreicht, um ein REE in

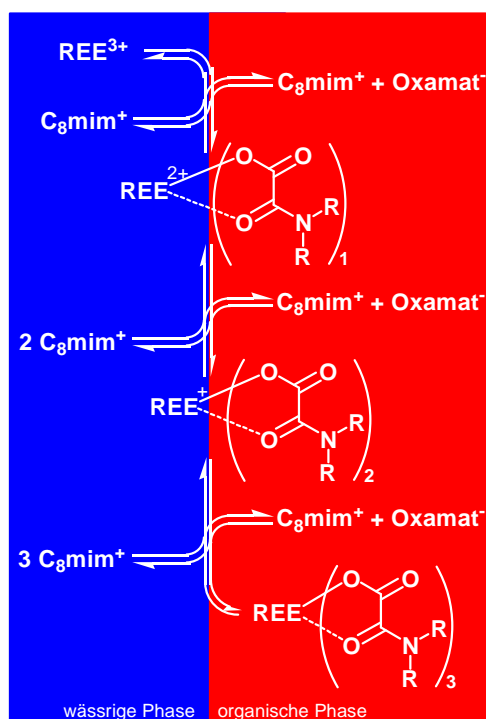


Abbildung 4-85: Postulierter dreistufiger Aufbau von extrahierbaren $[REE(oxamat)_3]$ -Komplexen.

eine organische Phase zu extrahieren. Dass mindestens drei 2-Ethylhexyl-Reste pro REE-Komplex zur Extraktion in eine toluolische Phase benötigt werden, wird durch das Experiment aus Abbildung 4-25 bestätigt: La^{3+} wird erst ab einem molaren Verhältnis von IL zu REE größer drei vermehrt durch (2-Ethylhexyl)-oxalat extrahiert. In Abbildung 4-85 ist der anzunehmende Werdegang eines REE aus der wässrigen Phase bis zu dessen vollständiger Extraktion in die organische Phase veranschaulicht.

Wie oben dargelegt, wird der $[\text{REE}(\text{oxamat})_2]^+$ -Komplex bereits in der organischen Phase löslich sein. Trotzdem ist davon auszugehen, dass die Konzentration dieses Komplexes in der Toluol-Phase eher gering ist. Wie in Abbildung 4-86 veranschaulicht, ist der Übergang des $[\text{REE}(\text{oxamat})_2]^+$ -Komplexes von der Phasengrenze in die organische Phase der Austausch eines IL-Kations nötig. Das durch die Elektroneutralität in räumlicher Nähe befindliche Oxamat-Anion wird den $[\text{REE}(\text{oxamat})_2]^+$ -Komplex rasch koordinativ sättigen.

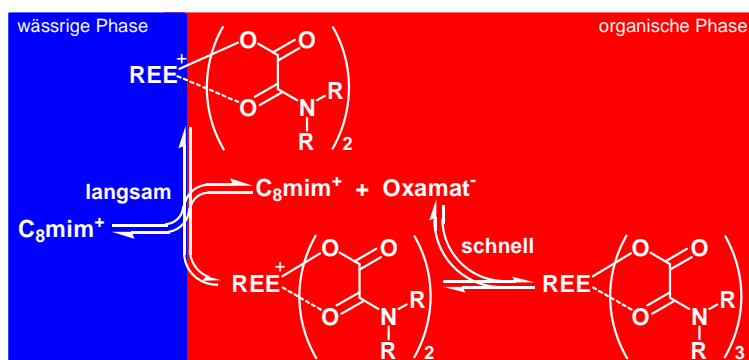


Abbildung 4-86: Schnelle koordinative Absättigung von $[\text{REE}(\text{oxamat})_2]^+$ -Komplexen in der organischen Phase.

Der Massentransfer der IL-Kationen wird durch die Elektroneutralität zwischen beiden Phasen und innerhalb einer Phase durch die Extraktion von REE bedingt und wird, wie die in Abbildung 4-88 gezeigte Konkurrenzreaktion des Ligandenaustausches zwischen mehreren REE-Atomen, durch mehrere Faktoren beeinflusst:

- 1) Die Viskosität ist maßgeblich für den Massentransfer innerhalb einer Phase verantwortlich. Je niedriger die Viskosität des Mediums ist, desto schneller können Teilchen innerhalb des Mediums entlang eines Gradienten diffundieren. Dies ist ein Grund für die Verdünnung der IL mit Toluol in den Experimenten.
- 2) Der Stofftransport zwischen zwei Phasen ist stark abhängig von der Größe der Phasengrenze und der Oberflächenspannung zwischen beiden Phasen. Durch starkes Mischen beider Phasen in den Extraktionsexperimenten wurde versucht, die Phasengrenze zu maximieren, um einen effizienten Austausch beider an der Extraktion beteiligten Kationen zu ermöglichen.
- 3) Die Stärke der Wechselwirkung zwischen REE und Oxamat ist der Faktor, der die Selektivität der Extraktion generiert. Diese Wechselwirkungen sind rein ionischer

Natur^[99] und ausschließlich von der Ladungsdichte und damit vom Ionenradius der unterschiedlichen REE abhängig. Die Selektivität hin zu HREE korreliert mit diesem Trend der abnehmenden Ionenradien in der Periode der REE und ist mit der für HREE erhöhten Wahrscheinlichkeit der Bildung eines $[\text{REE}(\text{oxamat})_3]$ -Komplexes nach Abbildung 4-85 und mit der gleichzeitig verringerten Wahrscheinlichkeit des Ligandenaustausches von $[\text{HREE}(\text{oxamat})_x]^{3-x}$ -Komplexen auf $[\text{LREE}(\text{oxamat})_x]^{3-x}$ -Komplexen nach Abbildung 4-88 zu erklären.

- 4) Der positive Einfluss auf die Selektivität durch Erhöhung der REE-Konzentration der wässrigen Phase wird in Abschnitt 4.7.5 eingehender diskutiert, ist aber auch ein Indiz für den zunehmenden Ligandenaustausch an der Phasengrenze (vgl. Abbildung 4-88). Auf Grund der zu HREE zunehmenden Stärke der ionischen Wechselwirkung **3**) werden durch den Austausch von Oxamat-Liganden an der Phasengrenze bevorzugt HREE-oxamat-Komplexe gebildet, die dann auch vermehrt stabilere $[\text{HREE}(\text{oxamat})_3]$ -Komplexe bilden. Dadurch nimmt die Menge an HREE in der organischen Phase stärker zu als die Menge der LREE, was als Selektivität nach der ICP-MS-Analytik zu beobachten ist. Der Ligandenaustausch ist eine Voraussetzung für den dynamischen Extraktionsprozess und kann mit den unterschiedlichen Koordinationsmodi der IL-Anionen erklärt werden. Bedingt durch die Wechselwirkung rein ionischer Natur zwischen den Ionen sind die in Abbildung 4-87 gezeigten Koordinationsmodi nur Momentaufnahmen des dynamischen Ligandenaustausches. Zusätzlich sind auch alle Modi zwischen den vier gezeigten Koordinationen zu berücksichtigen. Daher wird der Austausch der Liganden zwischen zwei REE-Atomen durch verbrückende Koordination der Oxamat-Funktionalität beschleunigt.

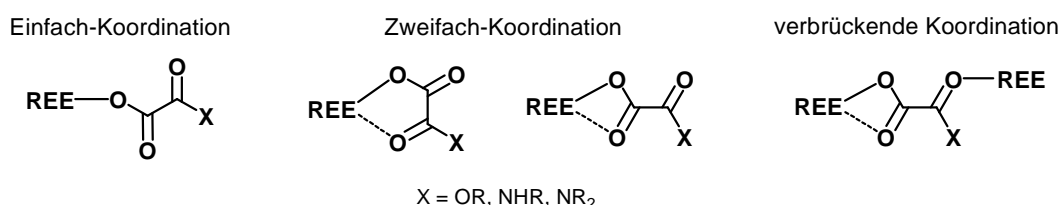


Abbildung 4-87: Mögliche Koordinationsmodi der Oxalat- und Oxamat-Liganden.

Die Geschwindigkeit des interatomaren Austausches der Liganden wird von der einfach- zur zweifach-Koordination (vgl. Abbildung 4-87) stark abnehmen. Da die Selektivität der Extraktion von REE von Alkyl-oxalat über Alkyl-oxamat zu Dialkyl-oxamat stark zunimmt (vgl. Abschnitt 4.7.1), werden besonders die Koordinationsmodi aus Abbildung 4-87 auftreten, die eine Koordination des IL-Anions an ein REE über das Amid-Sauerstoffatom aufweisen, da dieses in der genannten Reihe hin zu Dialkyl-oxamat eine zunehmende Ladungsdichte erfährt

- 5) Ebenfalls großen Einfluss auf die Selektivität hat die Löslichkeit des IL-Kations in Wasser (vgl. Abschnitt 4.7.2). In Abbildung 4-27 und Abbildung 4-32 wird die Rolle des

IL-Kationen ebenfalls erkennbar. Mit zunehmend hydrophoberem IL-Kation wird dessen Austausch in die wässrige Phase gehemmt und dadurch die Bildung des $[\text{REE}(\text{oxamat})_3]$ -Komplexes unwahrscheinlicher. Gleichzeitig wird der Ligandenaustausch verstärkt, da die Verweildauer an der Phasengrenze von $[\text{REE}(\text{oxamat})]^{2+}$ - und $[\text{REE}(\text{oxamat})_2]^+$ -Komplexen mit der Hemmung des Kationenaustausches aus Abbildung 4-85 erhöht wird. Wie in **4)** beschrieben, nimmt daher die Konzentration von HREE-oxamat-Komplexen an der Phasengrenze und damit auch in der organischen Phase zu, was als Erhöhung der Selektivität bei der Verwendung hydrophober IL-Kationen wie C_8mim oder C_{12}mim beobachtet wird.

- 6)** Aus dem gleichen Grund, wie die Löslichkeit des IL-Kations in Wasser die Selektivität beeinflusst **5)**, nimmt auch die Selektivität durch Verringerung der IL-Konzentration zu. Eine niedrige IL-Konzentration bremst den Aufbau von $[\text{REE}(\text{oxamat})_3]$ -Komplexen, der für eine effiziente Extraktion aller REE nötig ist. Dadurch nimmt der Ligandenaustausch an der Phasengrenze zu, wodurch vermehrt HREE-oxamat-Komplexe gebildet werden, da HREE auf Grund ihrer höher werdenden Ladungsdichte eine stärkere ionische Wechselwirkung zum Oxamat ausbilden. Sichtbar wird dieser Effekt in Abbildung 4-48.

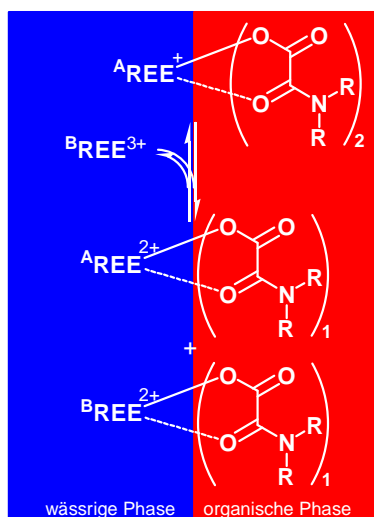


Abbildung 4-88: Postulierte Konkurrenz zweier REE-Atome A und B um Oxamat-Liganden

Zusammengefasst sind die Gleichgewichte zur Bildung des $[\text{REE}(\text{oxamat})_3]$ -Komplexes aus Abbildung 4-85 vorrangig für die Effizienz einer Extraktion und das Gleichgewicht aus Abbildung 4-88 hauptsächlich für die Selektivität verantwortlich. Alle Gleichgewichte beeinflussen sich gegenseitig und wurden nur zum besseren Verständnis einzeln diskutiert.

Die Existenz eines $[\text{REE}(\text{oxamat})_4]^-$ oder $[\text{REE}(\text{oxamat})_5]^{2-}$ -Komplexes kann lediglich auf Grund der schlechten Extraktionseffizienzen hydrophober IL-Kationen wie beispielsweise von C_8mim - oder C_{12}mim -di(2-ethylhexyl)-oxamat in DCM oder Toluol als organisches Lösungsmittel angenommen werden. Ob dabei vier bzw. fünf Oxamat-Liganden an ein

REE-Atom koordinieren oder IL-Äquivalente freie in der organischen Phase verbleiben und den Ligandenaustausch durch nicht koordinierte Oxamat-Äquivalente unterstützen, konnte auf Grund der Dynamik des Extraktionsprozesses nicht abschließend geklärt werden. Sicher ist, dass die schlechte Löslichkeit von C₁₂mim-chlorid in Wasser zu dieser Stöchiometrie zwischen IL-Anion und REE in der organischen Phase führt.

5 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Ausarbeitung einer atomökonomischen Synthese von Alkyl-oxalat, Alkyl-oxamat und Dialkyl-oxamat basierten Ionischen Flüssigkeiten (engl.: *Ionic Liquids*, ILs) als Weiterentwicklung der Methyl-oxalat basierten ILs aus der eigenen Diplomarbeit. Motivation hierfür war das Design hydrophober IL-Anionen, um diese als Extraktoren in der Separation von Seltenerdmetallen (engl.: *rare earth element*, REE) in einer 2-Phasen-Extraktion zu testen. Zu diesem Zweck sollten nach erfolgreichen Extraktionen einzelner REE die Parameter der 2-Phasen-Separation aller 14 REE systematisch auf ihren Einfluss auf die Selektivität und die Effizienz hin untersucht werden. Die optimierten Parameter sollten in einer Extraktion kombiniert werden, um eine möglichst hohe Selektivität bei guter Effizienz für einen wirtschaftlichen Separationsprozess zu erreichen.

5.1 Synthese der Ionischen Flüssigkeiten

Erstes Ziel dieser Forschungsarbeit war die Etablierung einer neuartigen Anionen-Klasse für ILs. Das Alkyl-oxalat-Anion sollte als stark koordinierendes IL-Anion vor allem in der Komplexbildung von Metall-Kationen getestet werden. Zusätzlich sollte die Darstellung von Alkyl- und Dialkyl-oxamat basierten ILs über die gleiche Syntheseroute entwickelt werden. Aus Voruntersuchungen mit Dimethyloxalat aus der eigenen Diplomarbeit (Abbildung 5-1) war bekannt, dass der Alkylübertrag von Dialkyloxalaten auf nukleophile Kationen-

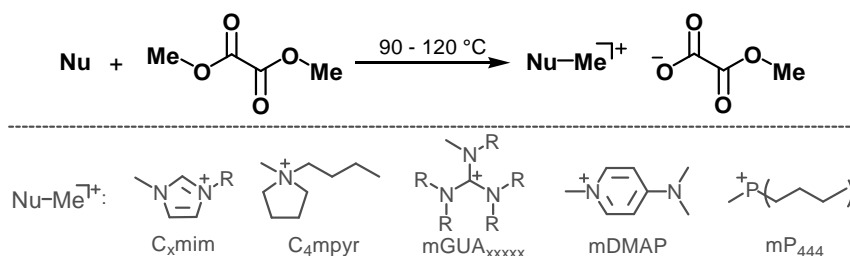


Abbildung 5-1: Alkylierung von Nukleophilen durch Dimethyloxalat.

Präkursoren auf die Methylgruppe beschränkt ist. Um besonders die Löslicheigenschaften von Alkyl-oxalat basierten ILs zu variieren, sollte der Methylübertrag von unsymmetrisch substituierten Alkylmethyl-oxalaten auf geeignete Nukleophile getestet werden.

Zu diesem Zweck wurde im Rahmen dieser Arbeit, ausgehend von Oxalylchlorid, eine pragmatische und hochvariable Syntheseroute zu Alkyl-oxalat, Alkyl-oxamat bzw. Dialkyl-oxamat basierten ILs entwickelt (vgl. Abbildung 5-2). Die Schlüsselverbindung Methoxalylchlorid kann in nahezu quantitativer Ausbeute bei tiefen Temperaturen aus Methanol und Oxalylchlorid erhalten werden.

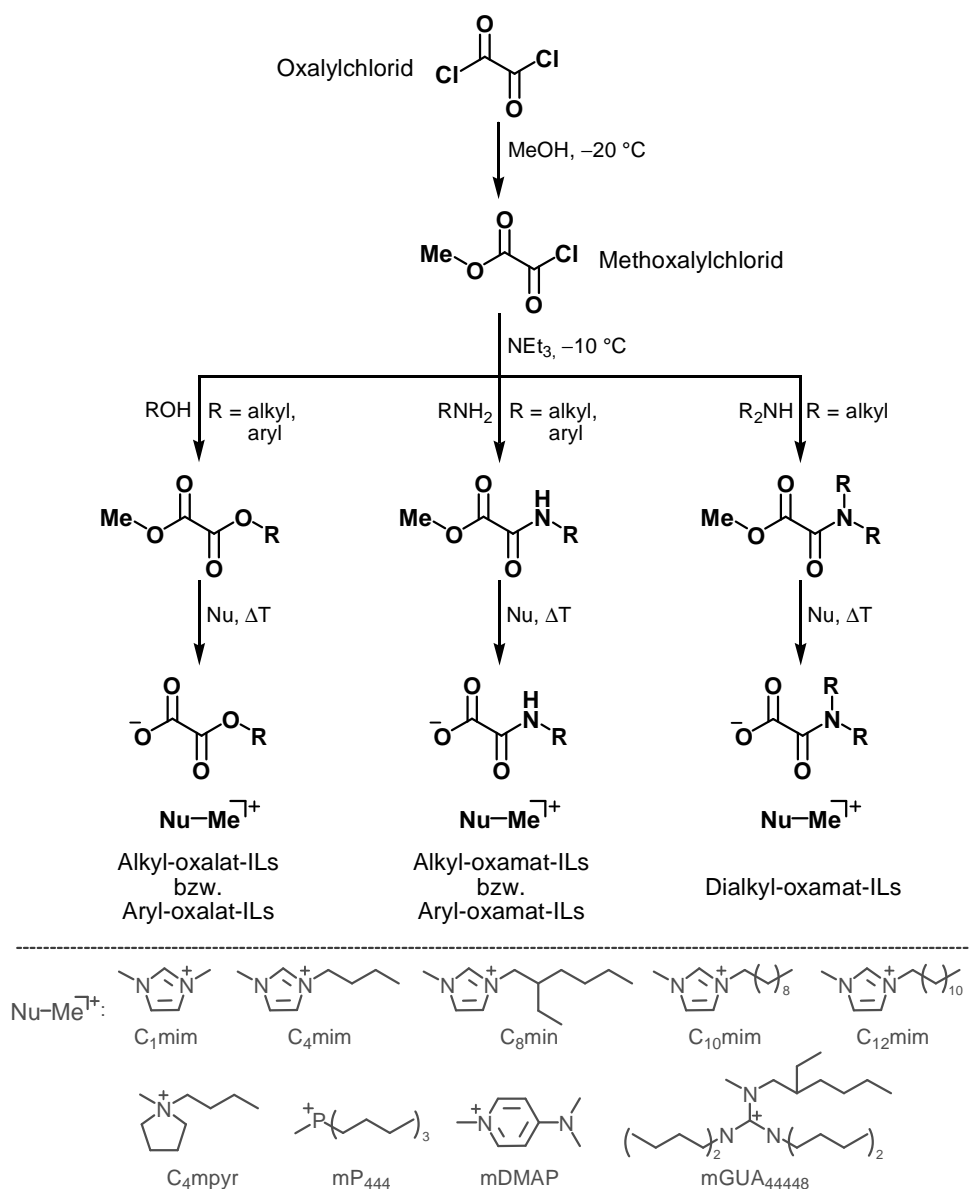


Abbildung 5-2: Entwickelte Syntheseroute zu Alkyl-oxalat (links), Alkyl-oxamat (Mitte) und Dialkyl-oxamat (rechts) basierten ILs. Unten: Verwendete IL-Kationen.

Aus Methoxalylchlorid können unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen die Anionen-Präkursoren der drei genannten IL-Klassen in hohen Ausbeuten und hoher Reinheit dargestellt werden. Im finalen Syntheseschritt werden in atomökonomischen Reaktionen, ohne Verwendung von Lösungsmitteln, die ILs durch Methylgruppenübertragung Chloridfrei in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.

Vorteil der in Abbildung 5-2 gezeigten Syntheseroute ist die Variabilität, mit der eine Vielzahl unterschiedlicher ILs dargestellt werden. So können die Eigenschaften der ILs schnell durch Variation der Alkylketten am Anion, der Anionen-Klasse und des Kations variiert und individuell an die jeweiligen Anforderungen angepasst werden. Besonders Stickstoff basierte Nukleophile werden, wie in Abbildung 5-2 unten zusammengefasst, durch alle drei IL-Anionen-Präkursoren erfolgreich unter moderaten Bedingungen methyliert.

Einzig die Aufarbeitung der erhaltenen ILs stellt präparativ eine Herausforderung dar. Vor allem die Abtrennung überschüssiger Edukte mit langen Alkylketten ist zeitraubend. Da



Abbildung 5-3: Entwickelte Apparatur zur Reinigung der ILs.

der Überschuss eines Eduktes eine deutliche Verkürzung der Reaktionsdauer ermöglicht, ist eine äquimolare Vorlage beider Reaktanten nicht empfehlenswert. Um trotzdem eine effiziente Abtrennung dieses Überschusses zu gewährleisten, wurde eigens die in Abbildung 5-3 gezeigte Apparatur entwickelt. Durch die räumliche Nähe zwischen Reaktionsgemisch (honigfarbene Flüssigkeit) und Tieftemperatur-Kühlfinger (weißer Zapfen) kann im Hochvakuum bis 10^{-5} mbar in kurzer Zeit das überschüssige Edukt vollständig entfernt werden. Zusätzlich kann die Apparatur bis zum Kühlfinger durch ein Ölbad erhitzt werden, was die Blasenbildung in der IL verhindert und somit die Ausbeute erhöht.

Eigenschaften der dargestellten Ionischen Flüssigkeiten

Die thermischen Eigenschaften der dargestellten ILs werden durch Wasserstoffbrücken zwischen den Ionen bestimmt. Wie die Analysen der Kristallstrukturen aus Abbildung 5-4 beweisen, sind keine starken lokalisierten ionischen Wechselwirkungen zwischen den Ladungen der Ionen erkennbar. Vielmehr verteilen sich die Anionen-Kationen-Wechselwirkungen auf ein Netz aus Wasserstoffbrücken. Daher werden die Schmelzpunkte der ILs durch länger werdende Alkylketten gesenkt und liegen meist unterhalb der Raumtemperatur. Erst bei Kombinationen kurzkettiger Alkyl-oxalate bzw. -oxamate mit IL-Kationen, die zusätzliche Gitterenergie bei der Kristallisation freisetzen, wie durch das π -Stacking von mDMP (vgl. Abbildung 5-2), werden hohe

Schmelzpunkte beobachtet. Die thermische Stabilität von Dialkyl-oxamat-Anionen liegt mit etwa 250 °C im Vergleich deutlich über der Zersetzungstemperatur von Alkyl-oxalat basierten ILs mit ca. 150 °C.

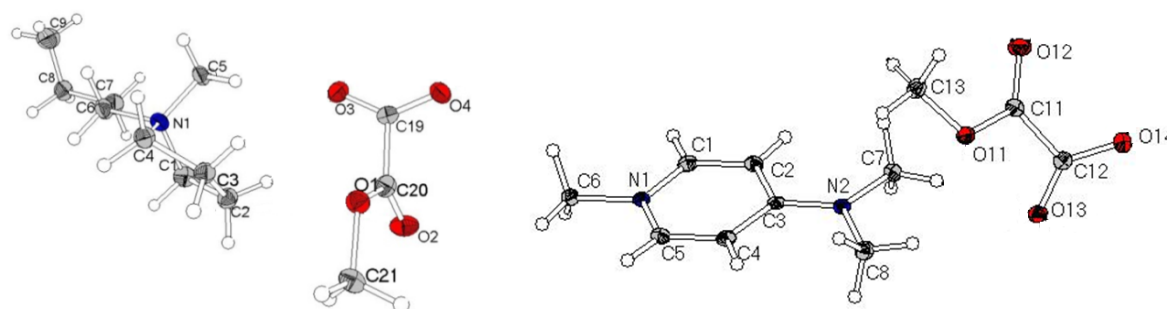


Abbildung 5-4: Kristallstrukturen von C₄mpyr-methyl-oxalat (links) und mDMAP-methyl-oxalat (rechts).

Die Hydrolysestabilität von Alkyl-oxalat und Dialkyl-oxamat basierten ILs wurde unter sauren, basischen und neutralen pH-Bedingungen untersucht. Bei Dialkyl-oxamat basierten ILs konnte nach mehreren Tagen weder unter stark sauren noch unter basischen oder neutralen pH-Bedingungen eine Hydrolyse festgestellt werden. Diese hohe Stabilität von Dialkyl-oxamat-Anionen gegenüber dem nukleophilen Angriff von Wasser am Carbonyl-Kohlenstoffatom der Amid-Funktionalität ist entscheidend für die Anwendung dieser IL-Klasse als Extraktor in einer wässrigen 2-Phasen-Extraktion.

Für Alkyl-oxalat basierte ILs zeigt eine stetige Zunahme an Alkohol im NMR-Spektrum bereits bei neutralem pH-Wert eine geringe Stabilität in wässriger Umgebung an. Unter stark sauren Bedingungen limitiert die rasche Hydrolyse des Alkyl-oxalat-Anions Anwendungen in wässrigen Systemen.

Diese starke Hydrolysetendenz der Ester-Funktionalität von Alkyl-oxalat-Anionen wurde zur Trennung von REE durch Fällung als Oxalate genutzt. Wie in Abbildung 5-5 gezeigt, wird der nukleophile Angriff von Wasser auf das Carbonyl-Kohlenstoffatom durch die Komplexbildung des Carbonyl-Sauerstoffatoms mit zunehmender Ladungsdichte des REE begünstigt.

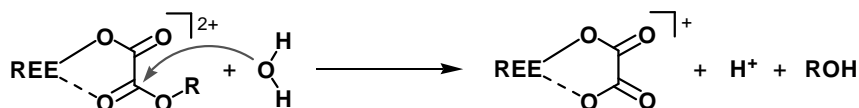


Abbildung 5-5: Hydrolyse von Alkyl-oxalat-Anionen in der Koordinationssphäre von REE.

Separate Experimente einzelner REE zeigen eine deutlich schnellere Bildung eines Niederschlages bei schweren REE als bei leichten REE. Bei der Trennung eines Gemisches, bestehend aus einem leichten und einem schweren REE, konnte jedoch keine nennenswerte Anreicherung des schweren REE im Niederschlag festgestellt werden. Der Grund dafür ist vermutlich die Mitfällung des leichten REE.

Die Löslichkeit der synthetisierten ILs in unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln bzw. Wasser und die Löslichkeit von REE-Salzen in den drei IL-Anionen-Klassen wurden mit Blick auf die 2-Phasen-Separation von REE untersucht. In qualitativen Versuchen wurden in separaten Gefäßen einzelne REE-Salze in reinen ILs gelöst. Auffällig ist, dass REE-chloride sowohl in Alkyl-oxalat als auch in Dialkyl-oxamat basierten ILs löslich sind, auch ohne Zugabe von Lösungsmitteln oder Wasser. Dies zeigt das Potential dieser IL-Anionen-Klassen in der Extraktion von REE.

Die Löslichkeitseigenschaften der dargestellten ILs in Lösungsmitteln kann in drei Gruppen gegliedert werden: Sowohl Alkyl-oxalat als auch Alkyl-oxamat und Dialkyl-oxamat basierte ILs sind ohne beobachtete Mischungslücke in polaren organischen Lösungsmitteln löslich. Die Löslichkeit der ILs in Wasser nimmt erwartungsgemäß mit zunehmender Länge der Alkylketten an den IL-Ionen ab. Für Alkyl-oxalat und -oxamat basierte ILs konnte jedoch keine in Wasser unlösliche Kationen-Anionen-Kombination gefunden werden. Wie in Abbildung 5-6 gezeigt, sind zwei lange Alkylreste am Dialkyl-oxamat-Anion nötig, um eine in Wasser unlösliche IL zu generieren.

$\text{C}_{\text{xmim}}: \text{Me}-\text{N}^+\text{C}_4\text{H}_4\text{N}^+-\text{R}$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\text{O}=\text{C}(\text{O}^-)-\text{O}-\text{R}'$ Alkyl-oxalat </div> <div style="text-align: center;"> bzw. $\text{O}=\text{C}(\text{O}^-)-\text{N}(\text{H}-\text{R}')-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-$ Alkyl-oxamat </div> <div style="text-align: center;"> oder $\text{O}=\text{C}(\text{O}^-)-\text{N}(\text{R}')_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-$ Dialkyl-oxamat </div> </div>	R:	beliebig	methyl	butyl	dodecyl	beliebig
	R':	methyl	2-ethyl-hexyl	2-ethyl-hexyl	dodecyl	
	R':	methyl		butyl	butyl	2-ethyl-hexyl
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> Wasser Kohlenwasserstoffe </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center; margin-top: 5px;"> polare organische Lösungsmittel unpolare organische Lösungsmittel </div>						

Abbildung 5-6: Löslichkeitsgrenze zwischen Wasser und Kohlenwasserstoffen von C_{xmim} basierten ILs mit unterschiedlichen IL-Anionen.

Die für die 2-Phasen-Extraktion wichtige Löslichkeitsgrenze der ILs zwischen Wasser und unpolaren Kohlenwasserstoffen wird bei Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierten ILs zu Gunsten der Löslichkeit in reinen Kohlenwasserstoffen überschritten. Daher wurden die Extraktionen von REE überwiegend mit Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierten ILs durchgeführt.

5.2 Extraktion der Seltenerdmetalle durch Oxamat basierte Ionische Flüssigkeiten

Für die Extraktion von REE wurden fast ausschließlich Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierte ILs verwendet. Grund dafür waren deren Beständigkeit gegenüber Hydrolyse auch unter stark sauren pH-Bedingungen und die extrem geringe Löslichkeit dieses IL-Anions in Wasser. Als organische Phase wurde Toluol gewählt, da Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierte ILs keine nennenswerte Abhängigkeit ihres Extraktionsverhaltens vom verwendeten Lösungsmittel zeigen.

Erste Einblicke wurden durch Extraktionen einzelner REE bei unterschiedlichen molaren Verhältnissen von IL zu REE und verschiedenen IL-Kationen erhalten. Die Ergebnisse dieser Extraktionsserien sind in Abbildung 5-7 zusammengestellt. Dabei entspricht die braun gestrichelte Linie der Erwartung für eine Extraktion eines neutralen $[\text{REE}(\text{oxamat})_3]$ -Komplexes und die grün gestrichelte Linie der Erwartung für eine Extraktion eines $[\text{REE}(\text{oxamat})_4]^-$ -Komplexes im statistischen Mittel.

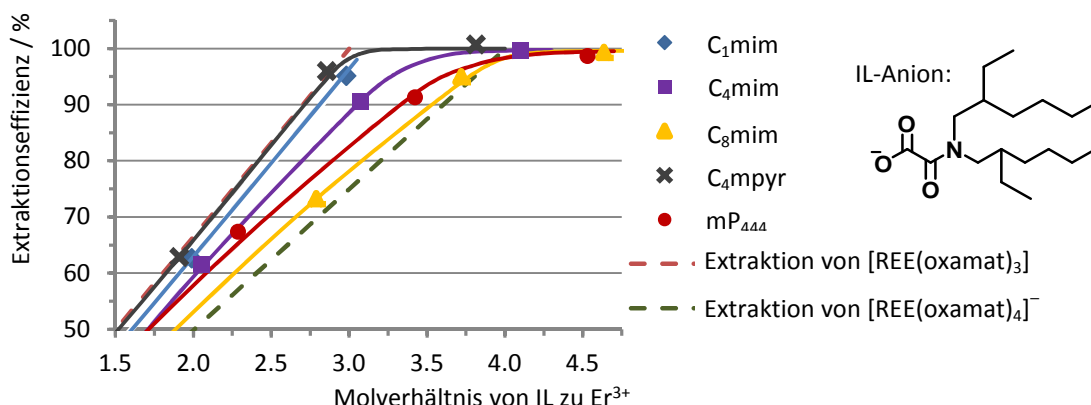


Abbildung 5-7: Abhängigkeit der Extraktionseffizienz vom molaren Verhältnis von IL zu Er^{3+} und von der Löslichkeit des IL-Kations in Wasser.

Wie vermutet nimmt die Extraktionseffizienz aller Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierten ILs mit zunehmendem molaren Verhältnis von IL zu REE zu und erreicht die quantitative Extraktion je nach IL-Kation zwischen 3 und 4 Äquivalenten IL pro REE. Das molare Verhältnis von IL zu REE, das für eine quantitative Extraktion in die organische Phase benötigt wird, ist demnach nicht abhängig vom IL-Anion, sondern einzig vom hydrophoben Charakter des IL-Kations. Dies wird durch NMR-Spektren der wässrigen und der organischen Phase nach der Extraktion belegt.

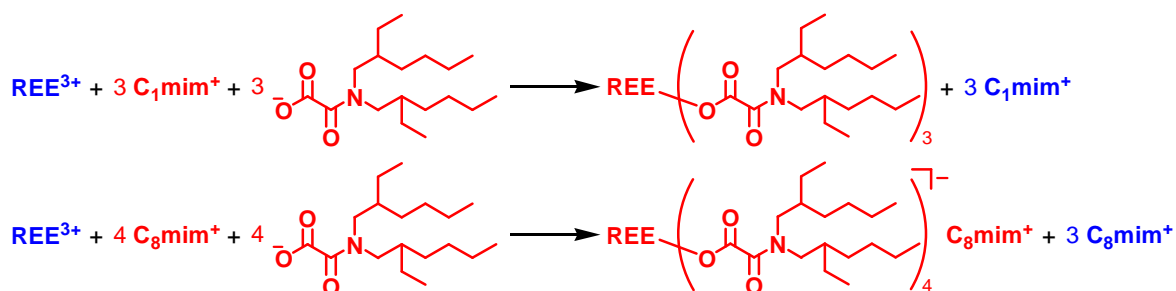


Abbildung 5-8: Kationen-Austauschmechanismen der Extraktion eines REE durch Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierte ILs verursacht durch unterschiedlich hydrophile IL-Kationen.

Aus den Erkenntnissen dieser NMR-Spektren und den Extraktionsverläufen aus Abbildung 5-7 können für die Extraktion von REE durch Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierte ILs beide in Abbildung 5-8 gezeigten Grenzfälle des Kationen-Austauschmechanismus formuliert werden. Beide Extraktionsmechanismen werden als Grenzfälle bezeichnet, da Konkurrenzexperimente zwischen einem leichten REE und einem schweren REE beweisen, dass beide REE zwischen den Phasen ausgetauscht werden, auch gegen die Selektivität des Extraktor-Anions Di(2-ethylhexyl)-oxamat hin zu schweren REE (vgl. Abschnitt 4.6). Dieser permanente Austausch von REE-Kationen zwischen beiden Phasen bedingt einen dynamischen Extraktionsmechanismus. Experimente zeigen außerdem, dass die Separationen von mehreren REE während der gewählten Extraktionsdauern zwischen 20 und 25 min nicht ihren thermodynamischen Gleichgewichtszustand erreichen. Aus den Erkenntnissen aller Experimente dieser Arbeit wurden die in Abbildung 5-9 beschriebenen Gleichgewichte postuliert, um das Extraktionsverhalten von Di(2-ethylhexyl)-oxamat zu erklären.

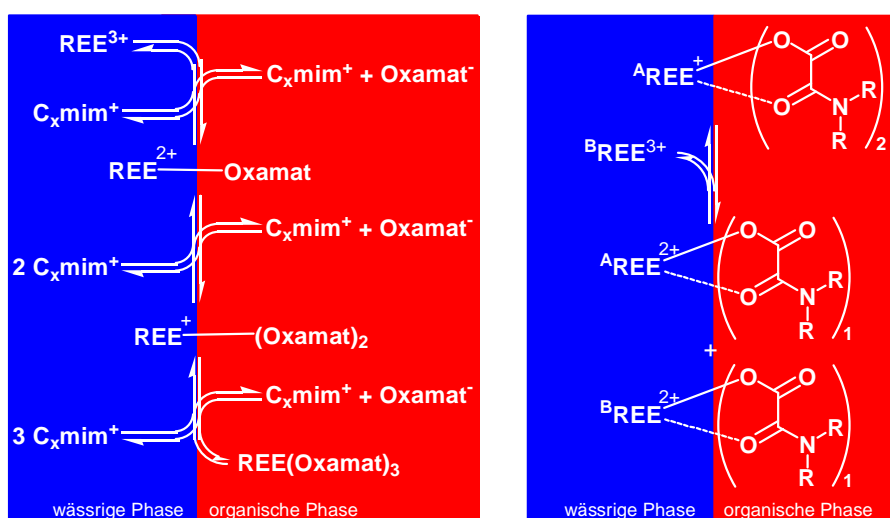


Abbildung 5-9: Wichtige Gleichgewichte an der Phasengrenze für den Extraktionsmechanismus.

Links: Aufbau des extrahierbaren [REE(oxamat)₃]-Komplexes.

Rechts: Ligandenaustausch zwischen unterschiedlichen REE-Ionen A und B.

Im linken Gleichgewicht aus Abbildung 5-9 wird der Aufbau des extrahierbaren $[\text{REE}(\text{oxamat})_3]\text{-Komplexes}$ an der Phasengrenze dargestellt. Da keine $[\text{REE}(\text{oxamat})]^{2+}$ - und $[\text{REE}(\text{oxamat})_2]^+$ -Komplexe in der organischen Phase per ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen wurden, sind diese vermutlich lediglich an der Phasengrenze in geringen Konzentrationen existent. Dieses Gleichgewicht verdeutlicht auch den großen Einfluss des IL-Kations auf die Extraktion von REE, da pro REE mindestens 3 Äquivalente IL-Kationen zwischen den Phasen ausgetauscht werden müssen.

Das rechte Gleichgewicht aus Abbildung 5-9 erklärt die Selektivität des Extraktor-Anions Di(2-ethylhexyl)-oxamat hin zu schweren REE. Der Ligandenaustausch an der Phasengrenze zwischen zwei REE-Kationen wird, bedingt durch die zunehmende Ladungsdichte, zu Gunsten von schweren REE ablaufen.

Die Separation aller REE stand im Mittelpunkt der Extraktionsversuche. Zur Bestimmung der bestmöglichen IL-Anionen-Kationen-Kombination wurden die Anionen- und Kationen-Klassen untereinander verglichen. Der beste Kompromiss aus Selektivität und Effizienz ermöglicht die IL $\text{C}_8\text{mim-di}(2\text{-ethylhexyl})\text{-oxamat}$. Systematische Untersuchungen mit dieser IL sollten den Einfluss der Extraktionsparameter Dauer, molares Verhältnis von IL zu REE, Anfangskonzentrationen der organischen und der wässrigen Phase ($[\text{IL}]_i$ und $[\text{REE}]_i$) sowie Temperatur und initialer pH-Wert (pH_i) der wässrigen Phase auf die Selektivität und Effizienz klären. Zusätzlich wurde das REE-Gegenion variiert. Die Ergebnisse werden in Tabelle 5-1 zusammengefasst und stützen die in Abbildung 5-9 formulierten Gleichgewichte.

Tabelle 5-1: Zusammenfassung der Einflüsse aller Extraktionsparameter auf die Selektivität und Effizienz von $\text{C}_8\text{mim-di}(2\text{-ethylhexyl})\text{-oxamat}$ in Toluol.

Veränderung des Parameters	Auswirkung auf die		optimaler Wert des Parameters
	Selektivität	Effizienz	
➤ Erhöhung der Extraktionsdauer	bis 20 min: kein Trend ab 20 min: Abnahme	keine Auswirkung	20 - 25 min
➤ Erhöhung des molaren Verhältnisses IL : REE	kein Trend	lineare Zunahme	
➤ Erhöhung der initialen IL-Konzentration	leichte Abnahme	keine Auswirkung	25 - 100 $\mu\text{mol/g}$
➤ Erhöhung der initialen REE-Konzentration	Zunahme	keine Auswirkung	0.5 - 0.7 mmol/g
➤ Erhöhung der Temperatur	zwischen 20 und 50 °C deutliche Zunahme	keine Auswirkung	50 - 60 °C
➤ initialer pH-Wert der wässrigen Phase	pH 7 bis 1: exponentielle Zunahme, pH < 1: Einbruch	starke Abnahme	pH: 1.0 - 1.1
➤ Wechsel des REE-Gegenions von Cl^- zu NO_3^-	keine Auswirkung	keine Auswirkung	

Ein quantitativer Vergleich der Auswirkungen der einzelnen Parameter aus Tabelle 5-1 ist in Abbildung 5-10 zusammengestellt. Angegeben werden die erhaltenen $\log D$ -Werte aller REE unter den entsprechenden optimalen Parametern. Dabei entspricht der D -Wert eines REE dem Quotient aus dem REE-Gehalt der organischen und der wässrigen Phase und ist ein Maß für die Selektivität. Alle Extraktionsparameter werden im Vergleich zu den Standardbedingungen rechts oben angegeben.

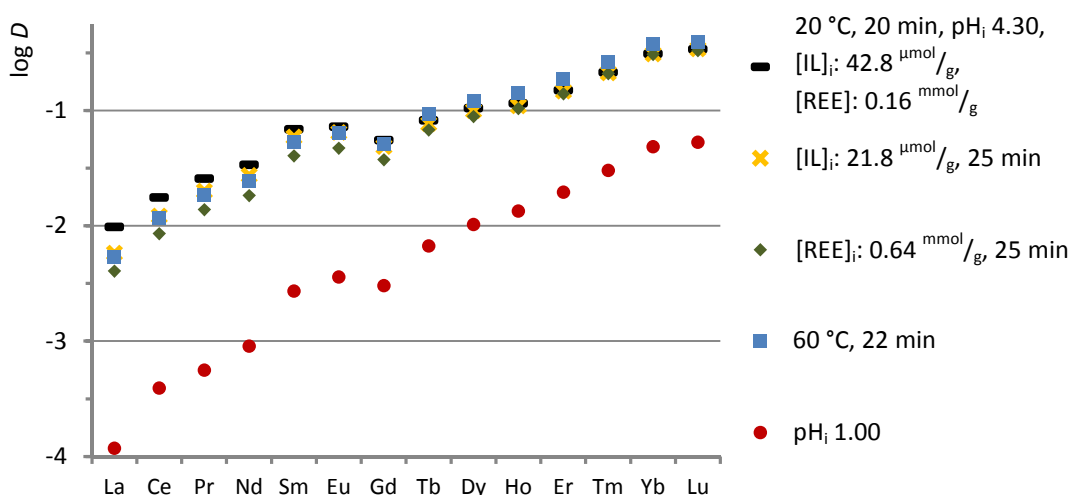


Abbildung 5-10: Auswirkung der einzelnen, optimierten Parameter aus Tabelle 5-1 auf die Selektivität und die Effizienz der REE-Extraktion durch $C_8mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat$. Veränderte Parameter sind auf der rechten Seite angegeben.

Den mit Abstand dominantesten Einfluss auf die Selektivität und Effizienz von $C_8mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat$ hat der pH_i . Im pH_i -Bereich zwischen 4.2 und 1.5 nimmt die Effizienz leicht ab, während die Selektivität zunimmt. Beide Trends werden im Bereich von pH_i 1.5 bis 1.0 extrem verstärkt (vgl. Abbildung 4-53), bevor bei pH_i -Werten unter 1.0 die Selektivität ebenfalls einbricht.

Mit den Erkenntnissen aus Tabelle 5-1 wurde ebenfalls die Optimierung der REE-Separation durch $C_8mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat$ versucht. Eine Steigerung der Selektivität durch Kombination aller optimierten Parameter in einer Extraktion konnte wider Erwarten nicht festgestellt werden. Durch Temperaturerhöhung, Einstellung des pH_i auf 1.03 und Erhöhung des molaren Verhältnisses von IL zu REE auf 2.17 gelang jedoch eine hochselektive und gleichzeitig effiziente 2-Phasen-Extraktion von REE (vgl. Abbildung 5-11), die mit aktuellen Literaturdaten vergleichbar ist oder einige weit übertrifft.

Die in Abbildung 5-11 links aufgetragenen REE-Anteile beider Phasen nach der Extraktion wurden per ICP-MS-Analytik bestimmt und zeigen klar die Selektivität von $C_8mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat$ hin zu schweren REE. Diese Selektivität wird in Abbildung 5-11 rechts durch die Auftragung der D -Werte verdeutlicht. Die D -Werte zeigen eindeutig, dass die REE für einen Separationsprozess zunächst in vier Gruppen getrennt werden können: 1. Gruppe: La, 2. Gruppe Ce bis Nd, 3. Gruppe: Sm bis Gd und 4. Gruppe: Tb bis Lu. Erst nach dieser Vortrennung werden die REE sortenrein separiert.

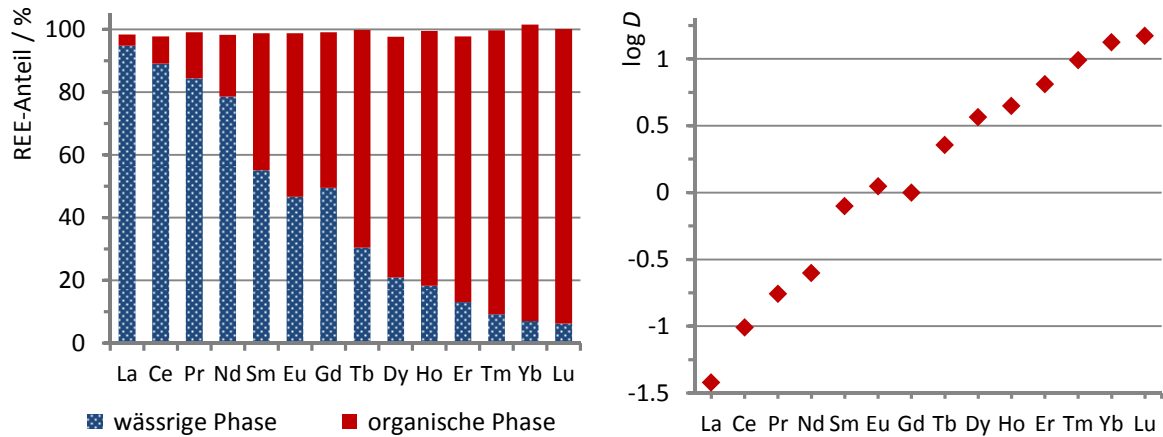


Abbildung 5-11: Ergebnis der selektivsten Extraktion dieser Arbeit; links: Verteilung der REE-Anteile auf beide Phasen nach der Extraktion; rechts: Darstellung als D -Werte; Extraktionsbedingungen: Molverhältnis von IL : REE: 2.17, pH: 1.0, Extraktionsdauer: 25 min (60 °C); Effizienz: 56.4%.

Die Rückextraktion aus der organischen Phase zurück in eine zweite wässrige Phase war ebenfalls ein Ziel dieser Forschungsarbeit und ist für die Entwicklung eines technischen REE-Separationsprozesses unerlässlich. Besonders wichtig für moderne Gegenstrom-Separationen ist dabei das *Scrubbing*, das einer unvollständigen und dadurch selektiven Rückextraktion entspricht. Die Bedingungen beim *Scrubbing* müssen mit denen der Extraktion übereinstimmen, da bei der Gegenstrom-Separation beide Phasen entgegengesetzt durch mehrere, in Reihe geschaltete Extraktionsapparaturen geleitet werden.

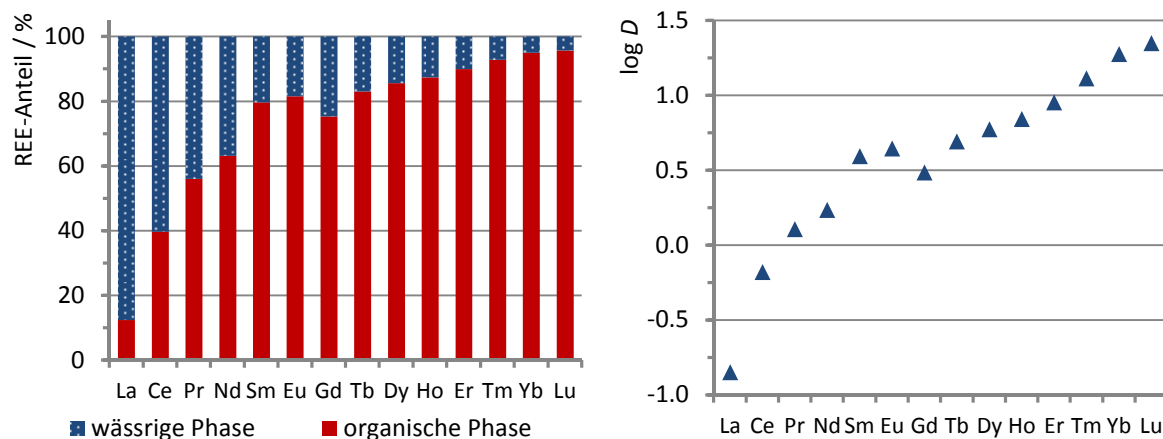


Abbildung 5-12: Selektivität des *Scrubbing*s unter den gleichen Bedingungen der selektivsten Extraktion aus Abbildung 5-11; links: Verteilung der REE-Anteile auf beide Phasen; rechts: Darstellung als D -Werte; *Scrubbing*-Bedingungen: wässrige HCl-Lösung, pH: 1.05; Effizienz: 18.6%.

Daher wurde das *Scrubbing* durch salzsaure wässrige Lösungen unterschiedlicher pH-Werte getestet, da der pH-Wert den entscheidenden Parameter der Extraktion darstellt. In Abbildung 5-12 sind die REE-Anteile der wässrigen und organischen Phase nach dem *Scrubbing* bei pH 1.05 aufgetragen. Der Vergleich mit den REE-Anteilen beider Phasen der Extraktion zeigt, dass durch das *Scrubbing* vorzugsweise leichte REE in die

zweite wässrige Phase ausgewaschen werden. Dadurch kann die Selektivität eines Extraktionsschrittes (Extraktion und *Scrubbing*) zusätzlich gesteigert werden.

Dabei ist zu beachten, dass in der Extraktion bevorzugt schwere REE in die organische Phase extrahiert werden, aus der beim *Scrubbing* vorzugsweise leichte REE in die wässrige Phase rückextrahiert werden. Die Selektivitäten beider Teilschritte ergänzen sich, was die Anreicherung von schweren REE in der organischen Phase und die Anreicherung von leichten REE in der wässrigen Phase zur Folge hat.

Die quantitative Rückextraktion von REE aus der beladenen organischen Phase durch wässrige Lösungen, das sogenannte *Stripping*, wurde ebenfalls untersucht. Das für ILs im Allgemeinen schwierige *Stripping* gelingt mit dem Extraktor C₈mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat erst durch verschiedene Komplexbildner. Ein nahezu quantitatives *Stripping* wird durch die vorangehende Neutralisation von EDTA bzw. Citronensäure mit C₈im erreicht, da erst das durch die Neutralisation entstehende C₈Him-Kation einen effizienten Kationenaustausch mit REE in der organischen Phase eingeht. Alternativ besteht die Möglichkeit, REE als Carbonate oder Oxalate aus der organischen Phase der Extraktion nahezu quantitativ zu fällen.

Die Separation von REE in Gegenwart anderer Metall-Kationen wurde mit Blick auf eine potentielle Anwendung beim Recycling von Elektronikschrott, dem sogenannten *Urban mining*, entwickelt. Trotz deutlicher Überschüsse an Al³⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ und Zn²⁺ konnten große Mengen REE durch C₈mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat aus der wässrigen Phase extrahiert werden. Da lediglich Fe³⁺ in relevanten Mengen mit extrahiert wird, sind Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierte ILs ebenfalls für diese Anwendung geeignet.

5.3 Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Syntheseroute zu drei völlig neuartigen Anionen-Klassen im Bereich der ILs etabliert werden. Das Ziel, hydrophobe ILs als Extraktoren für die 2-Phasen-Extraktion zu entwickeln, wurde erreicht.

Darüber hinaus konnten die dargestellten ILs erfolgreich in der Separation von REE getestet werden. (2-Ethylhexyl)methylimidazolium-di(2-ethylhexyl)-oxamat ist auch im Vergleich zur Literatur ein selektiver und gleichzeitig effizienter Extraktor für REE. Die Etablierung von Toluol als organische Phase der Extraktion stellt einen wichtigen Schritt zur technischen Realisierung des Prozesses dar. Die Einflüsse der einzelnen Parameter der REE-Separation auf die Selektivität und die Effizienz der Extraktion wurden einzeln untersucht und weitestgehend aufgeklärt. Durch Optimierung dieser Parameter konnte ein Synergieeffekt festgestellt werden, so dass eine extrem selektive und gleichzeitig effiziente Separation aller REE ermöglicht wird.

Neben der Extraktion konnten auch Bedingungen für eine effiziente Rückextraktion der REE aus der organischen Phase entwickelt werden. Zusätzlich konnte ein effizientes und selektives *Scrubbing* der REE unter den gleichen Bedingungen wie bei der selektivsten Extraktion realisiert werden. Mit diesen Ergebnissen wurden erfolgreich die Rahmenbedingungen für die Entwicklung einer Gegenstrom-Extraktion zur Separation von REE gelegt.

Zukünftige Experimente müssen klären, ob diese Extraktionen auch mehrfach hintereinander bei gleichbleibender Selektivität und Effizienz möglich sind. Zu diesem Zweck sollten mehrere Extraktionen und Rückextraktionen in Serie durchgeführt werden, ohne dass die organische Phase ausgetauscht wird, um einen Einblick in den Separationsprozess zu erhalten.

Die Langzeitstabilität der verwendeten IL und deren Extraktionsverhalten über mehrere Extraktionszyklen steht dabei im Vordergrund. Zusätzlich muss eine Serie von Rückextraktionen mit der gleichen wässrigen Phase und einem pH-Wert zwischen 1.0 und 1.1 die Auswirkungen des *Scrubbings* auf mehrere REE-beladene organische Phasen hintereinander zeigen. Wenn auf diese Weise eine Anreicherung von leichten REE in der wässrigen Phase möglich ist, sind alle Voraussetzungen für ein umfangreiches Separationsexperiment gegeben, in dem beide genannten Extraktionsreihen zusammen getestet werden.

Über die REE-Separation hinaus wurde (2-Ethylhexyl)methylimidazolium-di(2-ethylhexyl)-oxamat auch erfolgreich als Extraktor für die Rückgewinnung von REE aus Elektronikschrott, dem sogenannten *Urban mining*, getestet. Eine weitere potentielle Anwendung von Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierten ILs stellt die Aufarbeitung von radioaktivem Abfall dar, also die Trennung von 5f- und 4f-Metallen. Für das als *Nuclear waste management* bezeichnete Verfahren muss in zukünftigen Experimenten die Stabilität der ILs gegen radioaktive Strahlung ermittelt werden.

6 General Summary

The aim of this thesis was the synthesis of three new classes of Ionic Liquids (IL) based on Alkyl oxalate, Alkyl oxamate, and Dialkyl oxamate anions. The work extends the method developed for methyl oxalate based ILs presented in the own diploma thesis. The reason for this progress in research was the synthesis of hydrophobic IL-anions for the separation of rare earth elements (REE) using a liquid-liquid extraction. For this purpose, all parameters had been investigated to determine their influence on the selectivity and efficiency of the extraction. The goal was to optimize the extraction parameters to find conditions for an economic separation process.

6.1 Synthesis of the Ionic Liquids

The first goal of this thesis was the establishment of the new anion-classes for IL-applications. As a strong coordinating anion, the Alkyl oxalate anion should be used in complexation of metal cations. Additionally, Alkyl oxamate and Dialkyl oxamate based ILs should be synthesized by the same way as Alkyl oxalate based ILs.

The synthesis of Alkyl oxalate based ILs with a long alkyl chain at the IL-anion was targeted using the results of the own diploma thesis to enable the transfer of the methyl group from the Alkylmethyl oxalate onto a nucleophile (Figure 6-1).

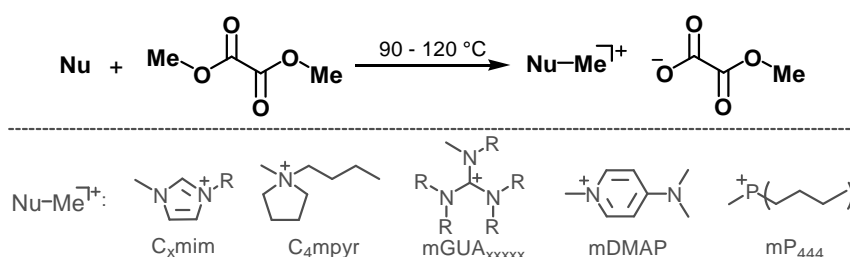


Figure 6-1: Methylation of nucleophiles by Dimethyl oxamate.

So far, the transfer of longer alkyl groups from the anion precursor onto a nucleophile had not been possible. The progress in the synthesis of Alkyl oxalate and oxamate based ILs is necessary to modify the solubility features of the ILs. With regard to a solvent extraction of REE, the hydrophobic character of the IL anion had to be increased to prevent leaching of the extractor.

The synthesis of the desired ILs, depicted in Figure 6-2, takes three steps and turns out to be a fast, clean, and variable approach. Significant amounts of the key compound Methoxalyl chloride could be synthesized in the first step of the procedure in a reaction of Oxalyl chloride and Methanol by slightly lowering the temperature during the reaction to $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Made of Oxalyl chloride, all three anion precursors can be synthesized in high yields and purities. Finally, the ILs are synthesized by methylation without any solvents. The ILs are obtained in nearly quantitative yields, high purities and totally chloride-free.

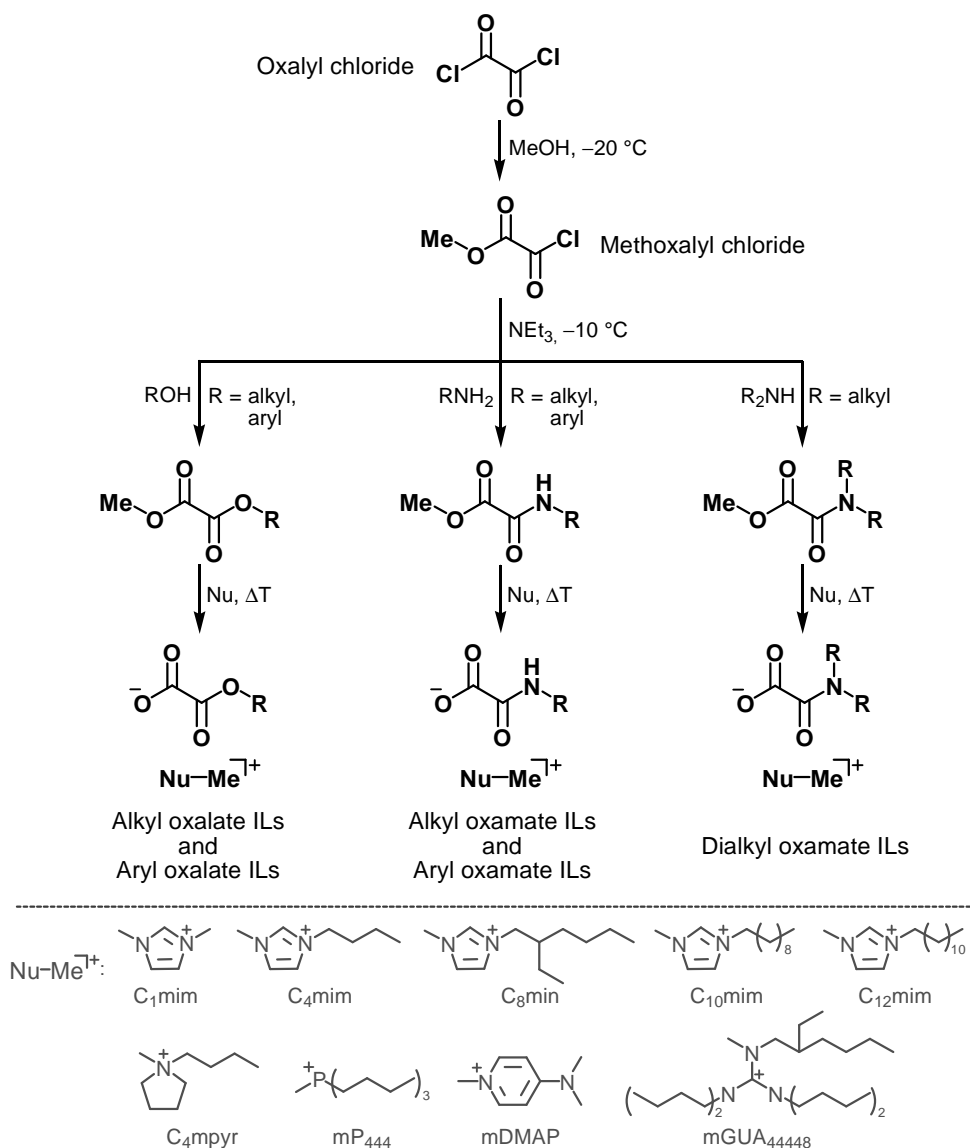


Figure 6-2: Complete pathway of the synthesis towards Alkyl oxalate (left), Alkyl oxamate (center) and Dialkyl oxamate (right) based ILs. Below: Used cations in IL synthesis.

The advantage of the synthesis, depicted in Figure 6-2, is the great variability in preparation of different ILs. By changing the length of the alkyl chains or changing the anion-class or the IL-cation the properties of the IL are simply adapted to the requirements of their applications. Especially nitrogen based nucleophiles are easily methylated by the anion-precursors under moderate conditions.

Only the workup of the ILs after their synthesis was a preparative challenge. Therefore, a custom-made apparatus was developed in the course of this research to remove the traces of educts out of the ILs, particularly of hydrophobic anion precursors and imidazoles with long alkyl chains, more efficiently. The apparatus, displayed in Figure 6-3, allows the drying of ILs at low pressure around 10^{-6} mbar. The benefit of this apparatus is the spatial proximity of heated IL and low-temperature cooler which reduces the time until a high degree of purity of the ILs is reached.

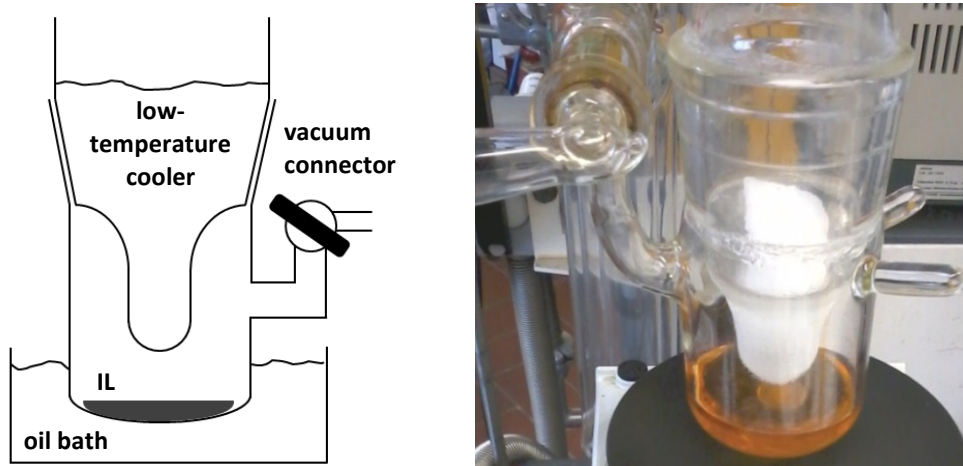


Figure 6-3: Custom-built apparatus for cleaning the synthesized ILs at high vacuum.

Properties of the obtained Ionic Liquids

The thermal properties of Alkyl oxalate and Dialkyl oxamate based ILs were affected by hydrogen bridge bonds between the ions. Proved by the analysis of the crystal structures, illustrated in Figure 6-4, there are now strong located ionic interactions between the charge centers of the ions. In fact, the cation-anion interactions are spread over a network of hydrogen bridge bonds, resulting in reduced melting points with extending length of the alkyl chains of the IL-anion. Most of the ILs are liquid at room temperature and are so called Room Temperature Ionic Liquids (RTILs). Whereas, ILs with higher melting points are obtained by a combination of short alkyl chains at the IL-anion and an IL-cation that contributes lattice energy during the crystallization. For example mDMAP (see Figure 6-2) forces a strong π -stacking between the IL-cations.

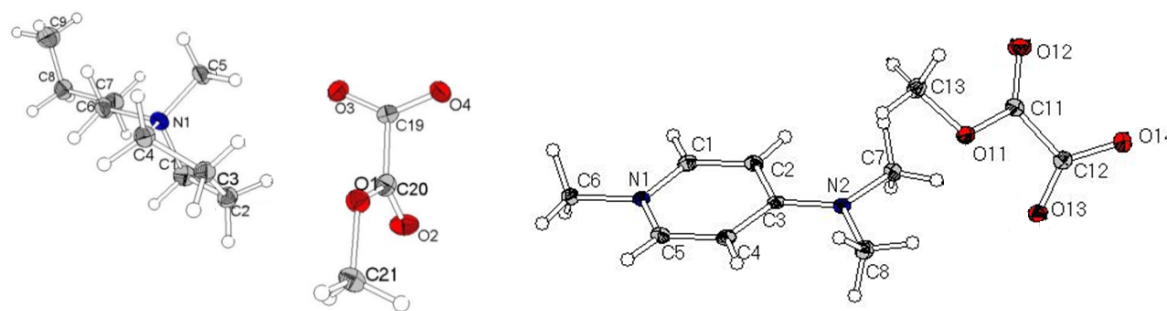


Figure 6-4: Crystal structure of C₄mpyr methyl oxalate (left) and mDMAP methyl oxalate (right).

The thermal stabilities of Alkyl oxalate and Dialkyl oxamate based ILs were determined by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry measurements (TGA/DSC-analysis). The decomposition temperature of Dibutyl oxamate based ILs is around 250 °C and therefore approximately 100 °C higher than the decomposition temperature of Methyl oxalate based ILs.

Another important property of an extractor for the REE-separation consists in its stability with respect to hydrolysis. Experiments performed in water at a pH-value of 7, and at acidic and basic conditions indicated a poor stability of oxalate based ILs in aqueous solutions. Thus, Alkyl oxalate based ILs are not suitable for a liquid-liquid extraction process. In contrast, Dialkyl oxamate based ILs do not hydrolyze, even at acidic conditions. This high stability of Dibutyl and Di(2-ethylhexyl) oxamate anions against the nucleophile attack of water at the carbonyl-carbon atom of the amide functionality facilitates the use of Dialkyl oxamate based ILs in a liquid-liquid-extraction process.

This fast hydrolysis of the Alkyl oxalate anion was used for the separation of REE by precipitation of REE-oxalates. Illustrated in Figure 6-5, the nucleophile attack of water at the carbonyl-carbon atom is promoted by an increasing charge density of the coordinating REE-cation.

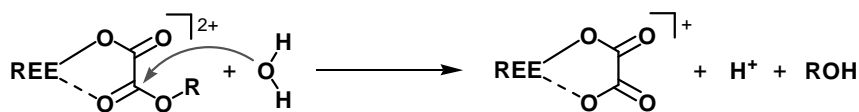


Figure 6-5: Hydrolysis of Alkyl oxalate anions coordinating at a REE-atom.

Experiments of single REE indicated a much faster precipitation of heavy REE in contrast to light REE. The separation of a mixture of REE, consisting of a light and a heavy REE did not show an enrichment of the heavy REE in the precipitate. The reason for the poor selectivity may be caused by the co-precipitation of the light REE.

Especially the influence of structural modifications on the solubility of the ILs in different solvents as well as the solubility of salts into the ILs was of major interest for the extraction of REE. The solubility of Alkyl oxalate, Alkyl oxamate and Dialkyl oxamate based ILs with Alkylmethyl imidazolium cations are summarized in Figure 6-6. Most important for

the liquid-liquid extraction is the shift of solubility in water towards the solubility in hydrocarbons to avoid leaching of the ILs during the separation process. With lengthen alkyl chains at the IL-ions their solubility in water decrease and their solubility in non-polar solvents increase. No water-insoluble cation-anion-combination for Alkyl oxalate and Alkyl oxamate based ILs could be observed. Two hydrophobic 2-ethylhexyl chains at the Dialkyl oxamate anion are necessary to enhance the solubility in hydrocarbons. This Di(2-ethylhexyl) oxamate anion is completely insoluble in water.

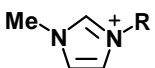
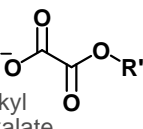
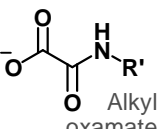
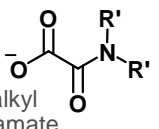

$C_x\text{mim}^+$:  R^- :	any	methyl	butyl	dodecyl	any
	any	any	any	any	any
Alkyl oxalate :  or Alkyl oxamate :  R^- :	methyl	2-ethyl-hexyl	2-ethyl-hexyl	dodecyl	
Dialkyl oxamate :  R^- :	methyl		butyl	butyl	2-ethyl-hexyl
					

Figure 6-6: Solubility of oxalate and oxamate based ILs with $C_x\text{mim}$ cations in water and hydrocarbons.

Additionally, the solubility of REE chlorides in pure ILs was investigated. To prove whether REE are soluble into the synthesized ILs, single REE are dissolved in pure $C_1\text{mim}$ methyl oxalate and $C_4\text{mim}$ di(2-ethylhexyl) oxamate, without any solvent. The results confirm that REE cations are soluble in Alkyl oxalate and Dialkyl oxamate based ILs with different molar ratios.

Hence, the subsequent extraction experiments were carried out using di(2-ethylhexyl)-oxamate based ILs due to their insolubility in water and their stability with respect to hydrolysis.

6.2 Extraction of rare earth elements by oxamate based Ionic Liquids

The extraction experiments of all REE were almost entirely carried out with Di(2-ethylhexyl) oxamate based ILs. The reason for that was the stability of Dialkyl oxamate based ILs against hydrolysis at acidic conditions and the insolubility of the Di(2-ethylhexyl) oxamate anion in water. Toluene was chosen as organic phase. The REE-amount of each aqueous and organic phase of every extraction was determined by ICP-MS analytics.

First experiences are made by the extraction of single REE at different molar ratios of IL to REE and different IL-cations. The results of the extraction of Er are depicted in Figure 6-7. The two dashed lines represent the calculated extraction efficiency of a $[\text{REE}(\text{oxamate})_3]$ -complex (brown) and a $[\text{REE}(\text{oxamate})_4]^-$ -complex (green) by given molar ratio of IL to REE.

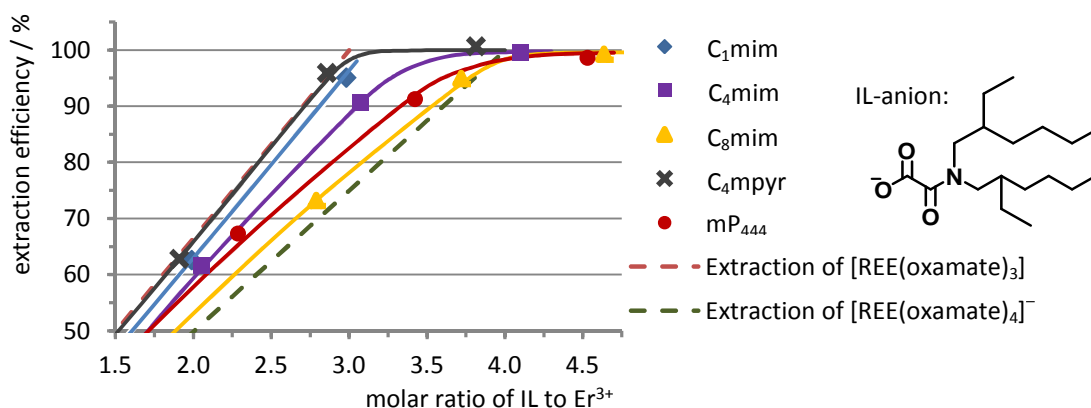


Figure 6-7: Dependence of the extraction efficiency from the molar ratio of IL to Er^{3+} and from the solubility in water of the IL-cation.

The efficiency is rising linearly with increasing molar ratio of IL to REE. Dependent on the hydrophobic character of the IL-cation, the quantitative extraction is obtained between 3 and 4 equivalents IL per REE. For a quantitative extraction only 3 equivalents of the Di(2-ethylhexyl) oxamate anion are required, proved by NMR-spectra of the aqueous and organic phase after the phase separation.

Out of the results from the NMR-spectra and the extraction behavior of Figure 6-7, both limiting cation exchanges, depicted in Figure 6-8, take place during the extraction. In between both cases, a dynamic exchange of REE between both phases has to be assumed, even against the selectivity of the Di(2-ethylhexyl) oxamate anion. This continuous dynamic exchange of REE during the extraction was approved by competitive extractions of a light and a heavy REE.

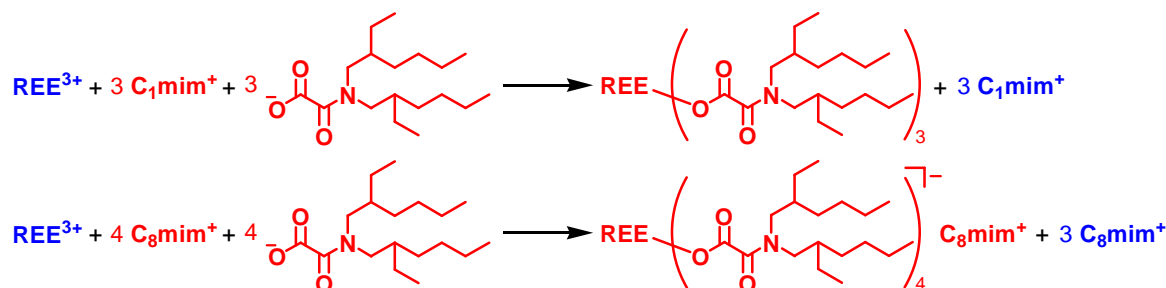


Figure 6-8: Different cation exchange mechanism of the extraction of a REE by Di(2-ethylhexyl) oxamate based ILs caused the solubility of the IL-cation in water.

As indicated by all experiments, the mechanism of the extraction is dominated by the cation-exchange between both phases. This cation-exchange, due to a continuous ligand-

replacement, can be divided into two equilibria: The formation of the $[\text{REE}(\text{oxamate})_3]$ complex and the ligand-replacement between two REE cations A and B at the phase boundary (see Figure 6-9). All extraction experiments were interrupted before reaching the equilibrium state. That indicates that the selectivity decreased with extended extraction duration.

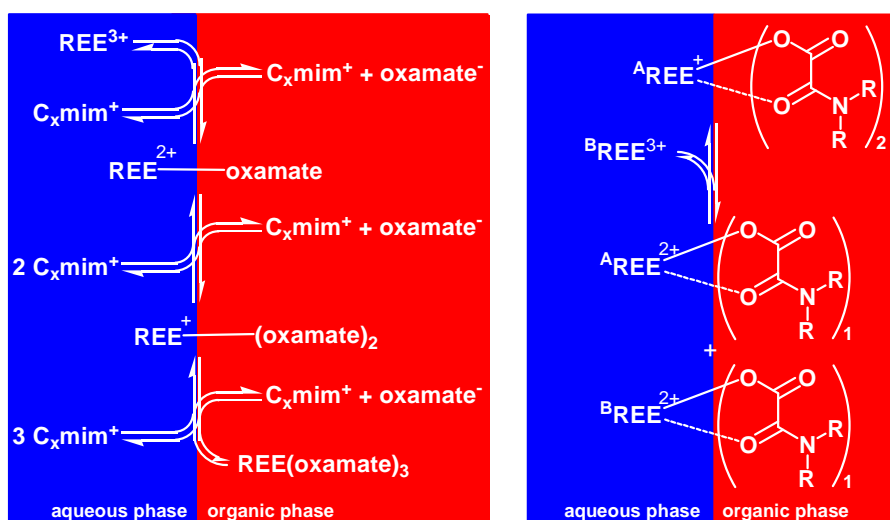


Figure 6-9: Important equilibria of the extraction mechanism at the phase boundary. Left: Formation of the extractable $[\text{REE}(\text{oxamate})_3]$ complex; Right: ligand-replacement between two REE cations A and B.

The left equilibrium explains the large influence of the IL-cation on the extraction behavior of Di(2-ethylhexyl) oxamate based ILs. Since there were no $[\text{REE}(\text{oxamate})]^{2+}$ - and $[\text{REE}(\text{oxamate})_2]^{+}$ -complexes found by ESI-mass spectrometry, these complexes are probably located at the phase border in very small concentrations.

The right equilibrium illustrates the selectivity of the Di(2-ethylhexyl) oxamate anion towards heavy REE. Caused by the increasing charge density in the group of REE, the complexation of heavy REE is more favored than the complexation of a light REE.

The separation of all 14 REE was of major interest for this work. To identify the best possible cation-anion-combination for the extractor-IL, the extraction behavior of all anion-classes and different IL-cations were compared. C_8mim di(2-ethylhexyl) oxamate shows the best fit of selectivity and efficiency. Methodical investigations of each single extraction parameter were carried out to optimize the separation of REE. The experiments showed that the variation of the extraction conditions with respect to the initial IL concentration ($[\text{IL}]_i$), the initial REE concentration ($[\text{REE}]_i$), the temperature, and the initial pH value (pH_i) of the aqueous phase have a significant influence on the selectivity of REE-separation by Di(2-ethylhexyl)-oxamat based ILs. The major trends are summarized in Table 6-1.

6 General Summary

Table 6-1: Influence of all parameters on the selectivity and efficiency of extraction by C₈mim di(2-ethylhexyl) oxamate, diluted in toluene.

Modification of the parameter	Influence on the selectivity	efficiency	Best value of the parameter
➤ Increasing the extraction duration	until 20 min: no trend starting at 20 min: decrease	no effect	20 - 25 min
➤ Increasing the molar ratio of IL : REE	no tendency	linear increase	
➤ Increasing the initial IL-concentration	slight decrease	no effect	25 - 100 $\mu\text{mol/g}$
➤ Increasing the initial REE-concentration	increase	no effect	0.5 - 0.7 mmol/g
➤ Increasing the temperature	between 20 und 50 °C increase	no effect	50 - 60 °C
➤ Initial pH-value of the aqueous phase	pH 7 to 1: vigorous increase, pH < 1: break-in	strong decrease	pH: 1.0 - 1.1
➤ Exchange of the REE-ions from Cl ⁻ to NO ₃ ⁻	no effect	no effect	

The relations between the influences of all parameter of Table 6-1 are depicted in Figure 6-10. There the log *D*-values of each REE, the quotient of the REE-amount of the organic and the aqueous phase, are plotted. The pH_i shows the largest impact on the extraction. By lowering the pH_i from 4.3 to 1.0 the selectivity increases significantly, while the efficiency decreases rapidly. At pH_i-values below 1.0 the selectivity collapses, too.

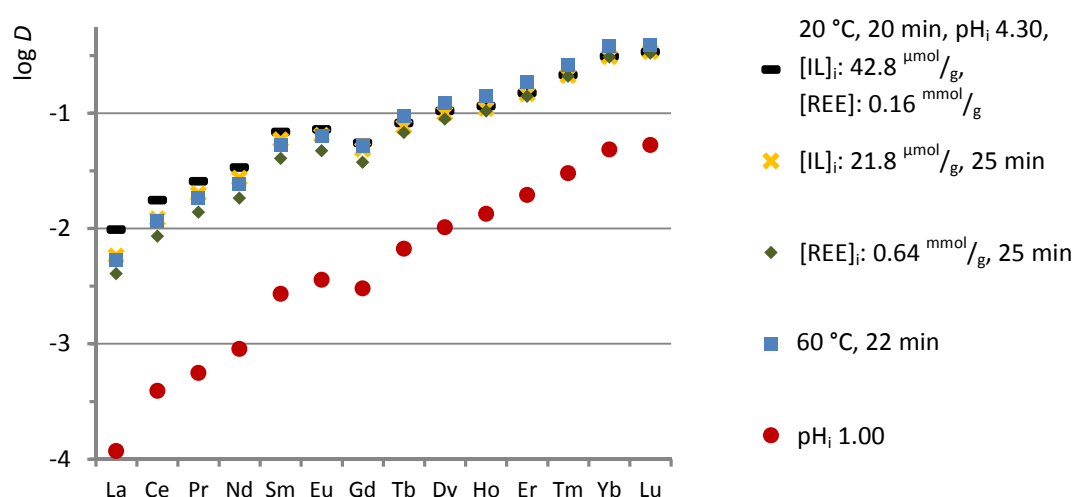


Figure 6-10: Influence of the parameters on the selectivity and efficiency of the extraction by C₈mim di(2-ethylhexyl) oxamate. Changing parameters are given on the right sight.

The optimization of the REE-separation by C₈mim di(2-ethylhexyl) oxamate was the second goal. Therefore, the results of Table 6-1 were combined to achieve a higher selectivity. Against expectations, no rising selectivity was observed by optimizing each

parameter stepwise. However, by combining a higher temperature around 60 °C during extraction with a pH_i between 1.1 and 1.0 and a higher molar ratio of IL to REE of 2.17 a high selective and efficient extraction was achieved. The D -values of that extraction, plotted in Figure 6-11, are comparable with current data from literature.

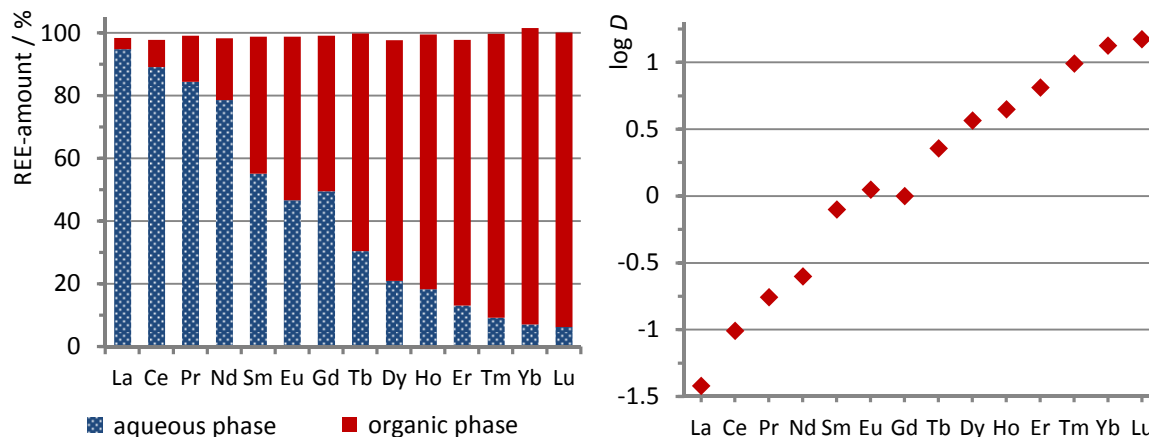


Figure 6-11: Result of the most selective REE-extraction of this thesis; Left: Distribution of the REE-amounts between the aqueous and organic phase; Right: D -values of all REE. Extraction conditions: molar ratio of IL : REE: 2.17, pH_i : 1.0, extraction duration: 25 min at 60 °C; Efficiency: 56.4%.

The REE-amounts of both phases after the extraction (Figure 6-11 left) were determined by ICP-MS-analysis and normalized at the initial REE-amount of the aqueous phase before the experiment. The high selectivity towards heavy REE is illustrated by the great variation of the D -values in Figure 6-11 right. This plot of the D -values displays that the REE can be split into four groups for an industrial separation process before the REE are separated: 1st group: La, 2nd group: Ce to Nd, 3rd group: Sm to Gd and 4th group: Tb to Lu.

In addition to the extraction of REE into an organic phase, the back-extraction out of the organic phase was investigated in this thesis. Quantitative precipitation of REE out of the organic phase as oxalates and carbonates by adding an aqueous $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ or NaHCO_3 solution is possible, as well as the *Stripping* into a second aqueous phase by coordinating agents like citric acid or Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). A nearly quantitative *Stripping* is obtained by the neutralization of both acids by (2-ethylhexyl) imidazole.

With regard to the development of a modern counter-stream liquid-liquid extraction process, the selective back-extraction was investigated. The so-called *Scrubbing* between two extractions-steps enhances the selectivity. For that reason, back-extractions at different pH-values were executed. The pH-range between 1.5 and 0.9 was chosen due to the fact that the selectivity of extraction rises in that range. At the pH_i 1.05 a very selective *Scrubbing* is possible at the same pH-conditions as the most selective extraction. This is very important for the counter-stream extraction. Both, selectivity and efficiency of *Scrubbing* is not as high as the most selective extraction of $\text{C}_8\text{mim di}(2\text{-ethylhexyl})$ oxamate, but it may become relevant in an industrial application of the process. In Figure 6-12 the D -values of that *Scrubbing* at pH 1.05 are depicted. The results indicate that a

highly effective REE-separation process might consist in series-connected coupling of several extraction and *Scrubbing* steps.

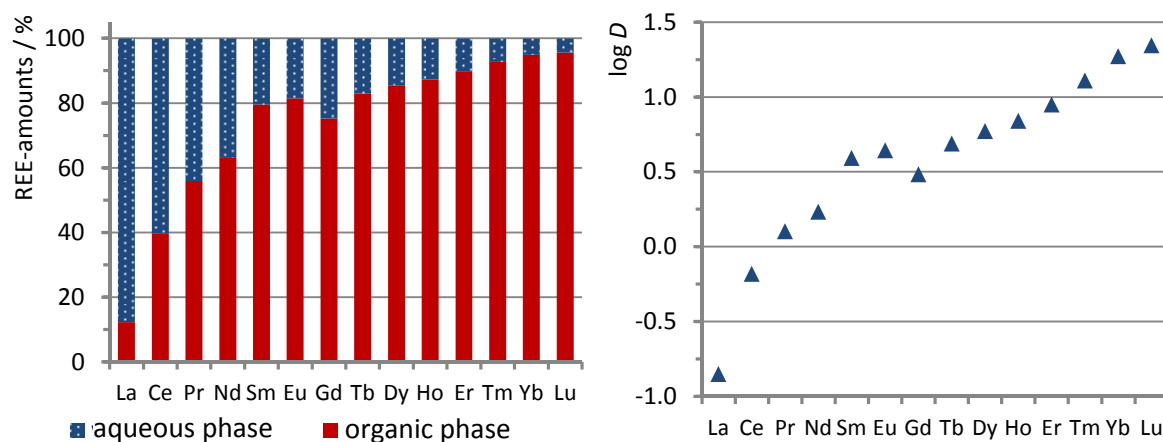


Figure 6-12: Selectivity of the *Scrubbing* at the same conditions as the most selective extraction of Figure 6-11; Left: Distribution of the REE-amounts between the aqueous and organic phase; Right: *D*-values of all REE. *Scrubbing* conditions: aqueous HCl-solution, pH_i 1.05; Efficiency: 18.6%.

Another important application of a selective extractor is the separation of REE from other metals in the recycling process of electronic waste. The so called *Urban mining* may become a major source for REE in the future. To test the separation from major metals like Al, Fe, Co, Ni, Cu and Zn, all REE were mixed with an excess of these six major metals in the aqueous phase. Only Fe is extracted by C₈mim di(2-ethylhexyl) oxamate in larger quantities into the organic phase.

6.3 Conclusion and Outlook

In this thesis, the syntheses of three new anion-classes for ILs were realized. The primary goal, namely the development of hydrophobic ILs as extractors for liquid-liquid extraction, was accomplished. The obtained Di(2-ethylhexyl)-oxamate based ILs were successfully tested in the process of REE-separation. Especially C₈mim di(2-ethylhexyl)-oxamate is a high selective and efficient extractor, compared to the literature. Important for an industrial process was the establishment of Toluene as organic phase. The influences of the parameters on the selectivity and efficiency of the extraction were analyzed by systematic experiments. With the optimization of the relevant parameters, like the pH-value, the temperature, and the initial concentrations of each compound, a highly selective and efficient liquid-liquid extraction for a REE-separation was developed.

Selective *Scrubbing* was successfully tested applying the same pH-value as used for the extraction step. In addition to the extraction, the conditions for an almost quantitative back-extraction by EDTA saponified by (2-ethylhexyl) imidazole were investigated. The basis for the development of a counter-stream liquid-liquid extraction for an industrial REE-separation was set with these results.

Future experiments have to show whether C₈mim di(2-ethylhexyl)-oxamate is applicable to multiple extraction cycles at constant levels of selectivity and efficiency. These experiments have to include repeated extractions without exchanging the organic layer. Furthermore, the long term stability of the respective IL and its extraction behavior with respect to selectivity and efficiency should be further analyzed. Regarding the application to industrial processes, the increasing selectivity by *Scrubbing* in between two extraction steps observed in our experiments should be investigated more deeply.

Beyond the REE-separation, Dialkyl oxamate based ILs are suitable for the REE-recovery in an *Urban mining* process. Another potential application for this IL-class is the separation of 5f- and 4f-metals. The *nuclear waste management* is one of the greatest challenges in separation processes in the future and might reduce the amount of nuclear waste.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Sämtliche Reaktionen wurden unter Schutzgasatmosphäre mit Hilfe der Standard-Schlenktechnik durchgeführt, ausgenommen Reaktionen im Feinvakuum oder unter wässrigen Bedingungen. Glasschliffgeräte wurden heiß zu den jeweiligen Reaktionsapparaturen zusammengesetzt und unter Feinvakuum abgekühlt, bevor die Apparaturen mit Stickstoff geflutet wurden. Der Stickstoff wurde über zwei Säulen, gefüllt mit Phosphor(V)oxid und *SOLVONA*TM, gereinigt. Das Feinvakuum wurde durch eine Drehschieberpumpe der Firma Pfeiffer vom Typ DUO 10 generiert. Über einen externen Pumpenstand, ausgerüstet mit einer Öldiffusionspumpe der Firma Alcatel vom Typ PDR 250, wurde Hochvakuum bis 10^{-5} mbar generiert.

Alle synthetisierten Verbindungen wurden in Schlenkkolben unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden von den Firmen *FLUKA*, *ALDRICH*, *ACROS Organics* oder *MERCK* bezogen und durch Standardverfahren absolutiert.^[220] Nach der Trocknung wurden die Lösungsmittel in Absorptionssäulen, gefüllt mit Aluminiumoxid, Molsieb (3Å) und R3-11G-Katalysator der Firma *BASF*, gelagert.

Die eingesetzten 1-Alkylimidazole, N-Butylpyrrolidin und Tributylamin wurden vorab unter Verwendung einer *Vigreux*-Kolonne destilliert, bis ein farbloses Produkt erhalten wurde.

Sicherheitshinweis:

Die Reaktion von Methanol mit Oxalylchlorid sowie die Reaktionen von Methoxalylchlorid mit primären und sekundären Aminen verlaufen stark exotherm. Bei nicht ausreichender Kühlung bzw. Verdünnung kann es zu explosionsartigen Verpuffungen kommen!

7.2 Analytische Methoden

Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Sämtliche NMR-Spektren wurden bei 300 K an Spektrometern der Firma *Bruker* der folgenden Typen aufgenommen:

ARX 300: ^1H (300.1 MHz), ^{13}C (75.5 MHz), ^{31}P (121.5 MHz).

AC 300: ^1H (300.1 MHz), ^{13}C (75.5 MHz).

Alle ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden ^1H -Breitband entkoppelt aufgenommen. Die chemische Verschiebung δ wird in ppm relativ zu Tetramethylsilan (^1H und ^{13}C) oder Phosphorsäure (^{31}P) angegeben. Die Kalibrierung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Skalen erfolgte durch das Signal des jeweils verwendeten Lösungsmittels:

Tabelle 7-1: Verschiebungen der verwendeten NMR-Lösungsmittel.^[197]

	DMSO- d_6	CD_3CN	CD_2Cl_2	CDCl_3
^1H -NMR / ppm	2.50	1.94	5.32	7.26
^{13}C -NMR / ppm	39.5	1.30	54.00	77.0

Kopplungskonstanten zweier Atomkerne A und B über n Kerne werden in der Form $^nJ_{\text{AB}} = x \text{ Hz}$ angegeben. Signalmultiplizitäten werden durch folgende Abkürzungen angegeben:

s: Singulett, d: Dublett, t: Triplet, q: Quartett, m: Multiplet

Die Zuordnung der Signale aus den NMR-Spektren zu den jeweiligen Produkten erfolgt durch die angegebene Nummerierung: Neutrale Verbindungen aus den Kapiteln 7.3.1 bis 7.3.5 sind in römischen Zahlen durchnummeriert. In den Kapiteln 7.3.6 bis 7.3.8 sind die Kationen in arabischen, die Anionen der ionische Produkte in römischen Zahlen nummeriert.

Infrarotspektroskopie

Alle IR-Spektren wurden an einem Spektrometer vom Typ Alpha FT ATR der Firma *Bruker* unter Stickstoffatmosphäre in einer Glovebox aufgenommen. In Substanz wurden die Verbindungen mit einem Diamantaufsatz des Spektrometers vermessen. Die Lage der Absorptionsbanden ist in Wellenzahlen ν in cm^{-1} angegeben. Zur Charakterisierung der Form der Banden werden die angegebenen Abkürzungen verwendet:

w: schwach m: mittel s: stark

Elektrospray Ionisations Massenspektrometrie (ESI-MS)

Die Messungen der ESI-MS- und hochaufgelösten Massenspektren (HR-ESI-MS) wurden an einem Gerät der Firma *Finnigan* vom Typ TSQ 700 von der Serviceabteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps Universität durchgeführt. Alle Proben wurden unter Stickstoffatmosphäre abgefüllt und mit den jeweils angegebenen Lösungsmitteln versetzt. Eventuell enthaltene Na^+ -Ionen entstammen Geräteverunreinigungen. Die gemessenen m/z -Werte werden zusammen mit den zugehörigen relativen Intensitäten angegeben.

Elementaranalyse (CHN-Analyse)

Die Elementaranalyse der Verbindungen wurde an Geräten der Firma Heraeus vom Typ CHN-Rapid-Analyzer der Firma Elementar vom Typ CHN/S vario MICROcube durch Verbrennungsanalyse von der Serviceabteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps Universität durchgeführt. Der ermittelte C-, H- und N-Gehalt ist in Gewichtsprozent angegeben. Die abgegebenen Proben wurden unter Stickstoffatmosphäre in Zinn-Tiegel oder Zinn-Näpfchen eingewogen, welche anschließend kaltverschweißt wurden. Zusätzlich wurde jeder Zinn-Tiegel in einem mit Stickstoff gefüllten Schraubdeckelglas bis zur Messung aufbewahrt.

Induktiv gekoppelte Plasma Massenspektrometrie (ICP-MS)

Die Metallkonzentrationen der Extraktionsphasen wurden mit einem AGILENT 7500ce Spektrometer nach einer gravimetrisch kontrollierten Verdünnung von 1:1000 gemessen. Zur Quantifizierung wurden die Isotope ^{27}Al , $^{56/57}\text{Fe}$, ^{59}Co , $^{58/60/62}\text{Ni}$, $^{63/65}\text{Cu}$, $^{64/66/68}\text{Zn}$, ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{153}Eu , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb und ^{175}Lu dreifach vermessen.

Alle Seltenerdmetalle wurden im *no gas* Modus gemessen. Die Modi der übrigen sechs Metalle sind in Tabelle 7-2 aufgelistet. Die angegebenen Messwerte sind die Mittelwerte aus allen Messungen eines Elementes.

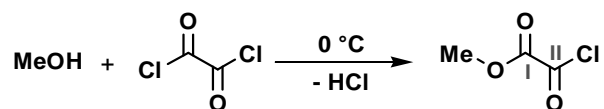
Tabelle 7-2: Messmodi der fünf Übergangsmetalle und Al.

Isotop	^{27}Al	^{56}Fe	^{57}Fe	^{59}Co	^{58}Ni	^{60}Ni	^{62}Ni	^{63}Cu	^{65}Cu	^{64}Zn	^{66}Zn	^{68}Zn
<i>no gas</i> -Modus	X	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
He-Kollisionsgas	-	X	X	X	-	X	-	X	X	X	-	-
H ₂ - Kollisionsgas	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Die Kalibration für REE von 0.1 bis 100 mg/kg wurde durch gravimetrische Verdünnung des ICP-Multi-Elementstandards der Lot.-Number: 213015106 der Firma VWR erhalten. Für die Kalibration von Al, Fe, Co, Ni, Cu und Zn von 0.1 bis 100 mg/kg wurde die ICP-Mehrelementstandardlösung IV (No. 111355) gravimetrisch verdünnt.

7.3 Durchgeführte Synthesen

7.3.1 Synthese von Methoxalylchlorid^[57]



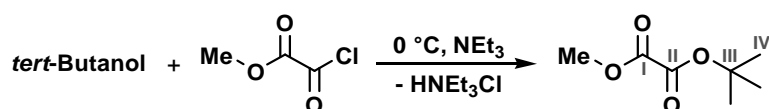
79.6 g (628 mmol, 1.05 eq) Oxalylchlorid, gelöst in 40 mL Diethylether, wurden langsam mit 19.2 g (598 mmol, 1.00 eq) Methanol, gelöst in 50 mL Diethylether, bei 0 °C vermengt. Die Lösung wurde zwei Stunden bei 0 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde destillativ (Sdp.: 116 °C) gereinigt. Es wurden 68.1 g (556 mmol, 93%) Methoxalylchlorid als farblose Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (MeCN-d³): δ / ppm = 3.94 (s, 3H, OMe).

¹³C-NMR (MeCN-d³): δ / ppm = 162.3 (C_{II}), 156.7 (C_I), 56.0 (OMe).

7.3.2 Synthesen von Alkylmethyl-oxalaten

Darstellung von tert-Butylmethyl-oxalat^[58]

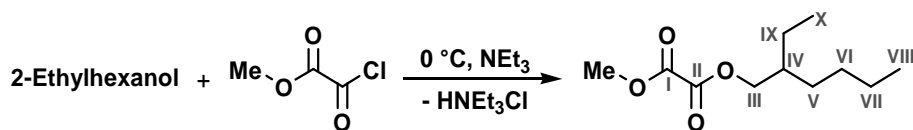


0.43 g (5.70 mmol, 1.05 eq) *tert*-Butanol, 0.58 g Triethylamin (5.73 mmol, 1.05 eq) und 8 mL Diethylether wurde bei 0 °C zu einer Lösung aus 0.67 g Methoxalylchlorid (5.50 mmol, 1.00 eq) in 20 mL Diethylether getropft. Die Lösung wurde einen Tag bei Raumtemperatur gerührt und mit je 50 mL 2 M Salzsäure, Wasser, verdünnter Natriumcarbonat-Lösung und erneut mit Wasser gewaschen. Nach Filtration und Trocknung der organischen Phase über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Es wurden 0.38 g (2.37 mmol, 43%) des Produkts als farblose Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (MeCN-d³): δ / ppm = 3.79 (s, 3H, OMe), 1.51 (s, 9H, H_{IV}).

¹³C-NMR (MeCN-d³): δ / ppm = 159.9 (C_I), 157.7 (C_{II}), 85.5 (C_{III}), 53.8 (OMe), 27.9 (C_{IV}).

Darstellung von (2-Ethylhexyl)methyl-oxalat aus Methoxalylchlorid



36.0 g (294 mmol, 1.06 eq) Methoxalylchlorid, gelöst in 200 mL Diethylether, wurden auf 0 °C gekühlt und langsam mit einer Lösung aus 36.7 g (281 mmol, 1.00 eq) 2-Ethylhexanol, 32.1 g (317 mmol, 1.10 eq) Triethylamin und 150 mL Diethylether versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 mL Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt. Das gelbliche Rohprodukt wurde destillativ (68 °C, $5.6 \cdot 10^{-1}$ mbar) gereinigt. Es wurden 30.0 g (139 mmol, 49%) des farblosen Öls erhalten.

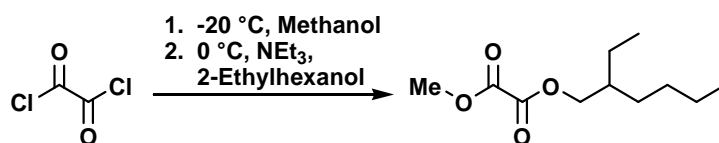
$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 4.18 - 4.15 (m, 2H, H_{III}), 3.83 (s, 3H, OMe), 1.69 - 1.64 (m, 1H, H_{IV}), 1.41 - 1.31 (m, 8H, $\text{H}_{\text{V-VII,IX}}$), 0.92 - 0.87 (m, 6H, $\text{H}_{\text{VIII,X}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 159.2 (C_{I}), 158.7 (C_{II}), 69.8 (C_{III}), 53.9 (OMe), 39.4 (C_{IV}), 30.9 (C_{IX}), 29.5 (C_{V}), 24.3 (C_{VI}), 23.6 (C_{VII}), 14.3 (C_{X}), 11.2 (C_{VIII}).

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 239.2 (92) [$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Na}$] $^+$, 454.9 (100) [$(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4)_2\text{Na}$] $^+$.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 239.1252 (berechnet für [$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Na}$] $^+$: 239.1254),
pos.: m/z = 455.2610 (berechnet für [$(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4)_2\text{Na}$] $^+$: 455.2615).

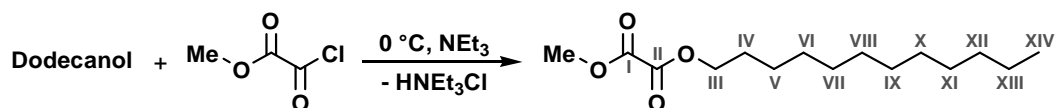
Darstellung von (2-Ethylhexyl)methyl-oxalat aus Oxalylchlorid



29.9 g (236 mmol, 1.00 eq) Oxalylchlorid, gelöst in 20 mL Diethylether, wurden auf - 20 °C gekühlt und langsam mit einer Lösung aus 7.13 g (223 mmol, 0.94 eq) Methanol, gelöst in 80 mL Diethylether, versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Bei der Reaktion entstehender Chlorwasserstoff wurde durch mehrfaches Evakuieren bestmöglich entfernt. Die Reaktionslösung wurde ohne weitere Aufarbeitung auf 0 °C gekühlt und langsam mit einer Lösung aus 37.4 g (287 mmol, 1.22 eq) 2-Ethylhexanol, 54.8 g (541 mmol, 2.29 eq) Triethylamin und 150 mL Diethylether versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von 25 mL Wasser wurden die Phasen separiert. Die wässrige Phase wurde erneut mit Diethylether gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Das leicht gelbliche Rohprodukt wurde

destillativ (89 °C, $8.7 \cdot 10^{-1}$ mbar) gereinigt. Es wurden 38.1 g (176 mmol, 75%) des farblosen Öls erhalten. Die Analytik des Produkts stimmt mit der von (2-Ethylhexyl)methyl-oxalat überein.

Darstellung von Dodecylmethyl-oxalat



0.75 g (6.10 mmol, 1.00 eq) Methoxalylchlorid, gelöst in 10 mL Diethylether, wurde langsam mit einer Lösung aus 1.19 g (6.40 mmol, 1.05 eq) Dodecanol, 0.65 g (6.40 mmol, 1.05 eq) Triethylamin in 50 mL Diethylether bei 0 °C versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde einen Tag bei Raumtemperatur gerührt und mit je 50 mL 2 M Salzsäure, Wasser, verdünnter Natriumcarbonat-Lösung und erneut Wasser gewaschen. Die vereinten organischen Phasen wurden filtriert und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Feinvakuum entfernt. Es wurden 0.74 g (2.72 mmol, 45%) des Produkts als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 4.23 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, H_{III}), 3.83 (s, 3H, OMe), 1.61 - 1.75 (m, 2H, H_{IV}), 1.23 - 1.39 (m, 18H, H_{V-XIII}), 0.88 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, H_{XIV}).

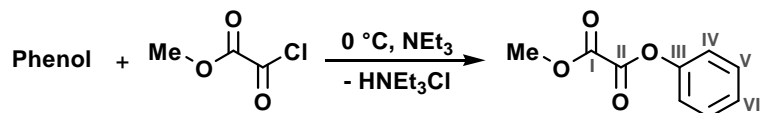
$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 159.2 (C_I), 158.6 (C_{II}), 67.7 (C_{III}), 54.0 (OMe), 32.6 (C_{IV}), 30.3 (C_{V,VI}), 30.2 (C_{VII}), 30.2 (C_{VIII}), 30.0 (C_{IX}), 29.8 (C_X), 28.9 (C_{XI}), 26.4 (C_{XII}), 23.4 (C_{XIII}), 14.4 (C_{XIV}).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2923 (m), 2853 (w), 1772 (m), 1744 (s), 1465 (w), 1438 (w), 1316 (m), 1199 (s), 1155 (s), 946 (w), 777 (w), 721 (w), 568 (w).

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 295.2 (100) [$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Na}$] $^+$.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 295.1881 (berechnet für [$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Na}$] $^+$: 295.1880).

Darstellung von Methylphenyl-oxalat



1.18 g (9.70 mmol, 1.00 eq) Methoxalylchlorid, gelöst in 20 mL Diethylether, wurde bei 0 °C mit einer Lösung aus 1.37 g (14.50 mmol, 1.05 eq) Phenol, 1.27 g (12.60 mmol, 1.05 eq) Triethylamin und 10 mL Diethylether versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 66 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Waschen mit je 50 mL 2 M Salzsäure, Wasser, verdünnter Natriumcarbonat-Lösung und erneut Wasser wurde die organische Phase filtriert und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde im Feinvakuum durch Umkondensation bei 30 °C gereinigt. Es wurden 1.12 g (6.22 mmol, 64%) des Produkts als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 7.53 - 7.43 (m, 2H, H_V), 7.40 - 7.30 (m, 1H, H_{VI}), 7.27 - 7.17 (m, 2H, H_{IV}), 3.94 (s, 3H, OMe).

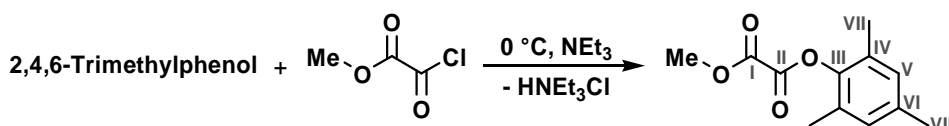
$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 158.4 (C_I), 156.9 (C_{II}), 151.1 (C_{III}), 130.8 (C_V), 127.8 (C_{VI}), 122.1 (C_{IV}), 54.5 (OMe).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2958 (w), 1778 (m), 1749 (s), 1591 (w), 1488 (m), 1457 (w), 1438 (w), 1314 (m), 1186 (s), 1162 (s), 1136 (s), 1071 (w), 1024 (w), 1004 (w), 970 (w), 918 (w), 874 (w), 813 (w), 738 (s), 687 (s), 547 (w), 495 (w).

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 203.1 (92) [$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{Na}$] $^+$.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 202.0316 (berechnet für [$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{Na}$] $^+$: 203.0315).

Darstellung von 2,4,6-Trimethylphenylmethyl-oxalat



3.93 g (28.9 mmol, 1.00 eq) 2,4,6-Trimethylphenol und 2.92 g (28.9 mmol, 1.00 eq) Triethylamin, gelöst in 35 mL Diethylether, wurden bei 0 °C mit einer Lösung aus 3.72 g (30.3 mmol, 1.05 eq) Methoxalylchlorid in 20 mL Diethylether versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde vier Tage bei Raumtemperatur gerührt und mit je 50 mL 2 M Salzsäure, Wasser, verdünnter Natriumcarbonat-Lösung und erneut Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde filtriert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung aller flüchtigen Verbindungen im Feinvakuum wurden 5.61 g (25.2 mmol, 87%) des Produkts als farbloses Pulver erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 6.96 (s, 2H, H_V), 3.94 (s, 3H, OMe), 2.27 (s, 3H, H_{VIII}), 2.10 (s, 6H, H_{VII}).

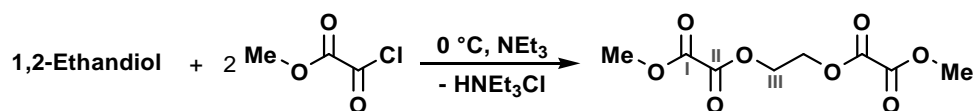
$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 158.6 (C_I), 156.8 (C_{II}), 146.2 (C_{III}), 137.5 (C_{VI}), 130.4 (C_{IV}), 130.3 (C_V), 54.5 (OMe), 20.7 (C_{VIII}), 16.1 (C_{VII}).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3496 (w), 2915 (w), 1750 (s), 1482 (m), 1435 (w), 1378 (w), 1323 (w), 1311 (w), 1191 (s), 1166 (s), 1036 (m), 969 (m), 953 (m), 849 (m), 805 (m), 706 (m), 586 (w), 561 (w), 492 (w), 449 (w).

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 245.1 (100) [$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Na}$] $^+$.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 245.0783 (berechnet für [$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Na}$] $^+$: 245.0784).

Darstellung von 1,2-Bis(methoxalyl)ethan



0.53 g (8.50 mmol, 1.00 eq) Ethandiol, 1.77 g (17.4 mmol, 2.05 eq) Triethylamin und 20 mL Diethylether wurden bei 0 °C mit einer Lösung aus 2.14 g (17.4 mmol, 2.05 eq) Methoxalylchlorid und 15 mL Diethylether versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde vier Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit je 50 mL 2 M Salzsäure, Wasser, verdünnter Natriumcarbonat-Lösung und erneut mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde vereinigt, filtriert, über Natriumsulfat getrocknet und im Feinvakuum alle flüchtigen Verbindungen entfernt. Es wurden 0.55 g (2.35 mmol, 28%) des Produkts als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (MeCN-d³): δ / ppm = 4.51 (s, 4H, H_{III}), 3.85 (s, 6H, OMe).

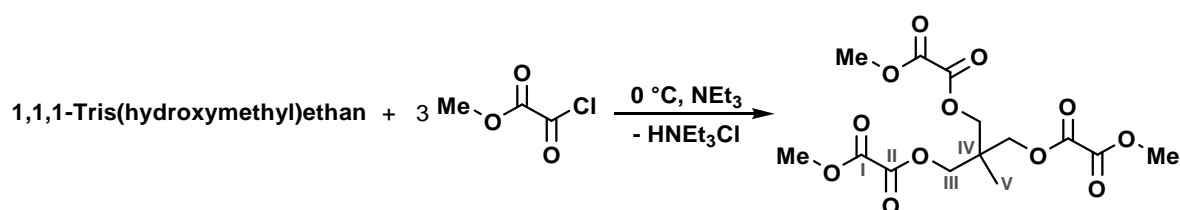
¹³C-NMR (MeCN-d³): δ / ppm = 158.6 (C_I), 158.1 (C_{II}), 64.8 (C_{III}), 54.2 (OMe).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2968 (w), 1771 (w), 1738 (s), 1439 (w), 1285 (m), 1204 (m), 1168 (s), 1042 (m), 991 (w), 974 (w), 895 (w), 863 (m), 853 (m), 794 (w), 772 (m), 524 (s), 465 (w).

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 257.1 (6) [C₈H₁₀O₈Na]⁺.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 257.0268 (berechnet für [C₈H₁₀O₈Na]⁺: 257.0268).

Darstellung von 1,1,1-Tris(methoxalyl)ethan



5.02 g (41.0 mmol, 3.05 eq) Methoxalylchlorid, gelöst in 10 mL Diethylether, wurde bei 0 °C zu einer Suspension von 5.30 g (52.4 mmol, 3.97 eq) Triethylamin, 1.59 g (13.2 mmol, 1.00 eq) 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan und 80 mL Diethylether zu getropft. Das Reaktionsgemisch wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt und mit je 50 mL 2 M Salzsäure, Wasser, verdünnter Natriumcarbonat-Lösung und dann erneut mit Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden filtriert und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Feinvakuum entfernt. Es wurden 0.69 g (1.82 mmol, 14%) des Produkts als farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (MeCN-d³): δ / ppm = 4.24 (s, 6H, H_{III}), 3.83 (s, 9H, OMe), 1.11 (s, 3H, H_V).

¹³C-NMR (MeCN-d³): δ / ppm = 158.6 (C_I), 158.0 (C_{II}), 68.4 (C_{III}), 54.1 (OMe), 39.7 (C_{IV}), 16.9 (C_V).

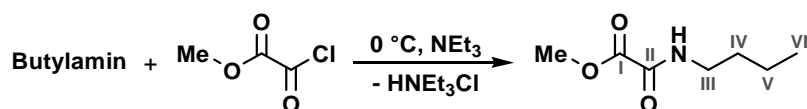
IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2960 (w), 1763 (s), 1738 (s), 1446 (w), 1410 (w), 1386 (w), 1373 (w), 1313 (m), 1260 (m), 1236 (m), 1215 (s), 1202 (s), 1159 (s), 1094 (s), 1040 (m), 1011 (s), 996 (s), 963 (m), 940 (s), 924 (m), 880 (w), 859 (w), 799 (s), 782 (s), 767 (m), 757 (m), 704 (w), 632 (w), 554 (w), 491 (w), 442 (w), 426 (w).

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 401.2 (100) $[\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_{12}\text{Na}]^+$.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 401.0688 (berechnet für $[\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_{12}\text{Na}]^+$: 401.0690).

7.3.3 Synthesen der *N*-Alkyl-*O*-methyl- und *N*-Aryl-*O*-methyl-oxamate

Darstellung von Butylmethyl-oxamat



1.04 g (8.50 mmol, 1.00 eq) Methoxalylchlorid wurden in 10 mL Diethylether gelöst und auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung von 1.55 g (21.2 mmol, 2.50 eq) Butylamin in 10 mL Diethylether wurde langsam zu getropft. Das Reaktionsgemisch wurde einen Tag bei Raumtemperatur gerührt und mit je 50 mL Schwefelsäure (5%ig), Wasser, verdünnter Natriumcarbonat-Lösung und erneut Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden filtriert und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Feinvakuum entfernt. Es wurden 0.84 g (5.28 mmol, 62%) des Produkts als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 7.59 (s, 1H, NH), 3.79 (s, 3H, OMe), 3.22 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 13.6$ Hz, 6.7 Hz, H_{III}), 1.59 - 1.41 (m, 2H, H_{IV}), 1.40 - 1.21 (m, 2H, H_{V}), 0.90 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_{VI}).

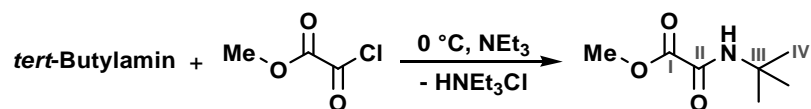
$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 162.3 (C_{I}), 157.7 (C_{II}), 53.7 (OMe), 40.0 (C_{III}), 31.9 (C_{IV}), 20.7 (C_{V}), 14.0 (C_{VI}).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3294 (m), 2956 (m), 2931 (m), 2872 (w), 1739 (m), 1685 (s), 1648 (s), 1525 (s), 1457 (s), 1437 (s), 1368 (m), 1295 (s), 1260 (s), 1231 (s), 1214 (s), 1180 (m), 1146 (m), 1093 (m), 1021 (m), 985 (w), 940 (w), 872 (s), 796 (s), 757 (s), 738 (s), 553 (m), 481 (w), 464 (w), 437 (w).

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 182.1 (100) $[\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{Na}]^+$.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 182.0787 (berechnet für $[\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{Na}]^+$: 182.0788).

Darstellung von *tert*-Butylmethyl-oxamat



2.81 g (22.9 mmol, 1.00 eq) Methoxalylchlorid wurde in 30 mL Diethylether gelöst und auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung von 1.76 g (24.1 mmol, 1.05 eq) *tert*-Butylamin und 2.55 g (25.2 mmol, 1.10 eq) Triethylamin in 20 mL Diethylether wurde langsam zu getropft. Das Reaktionsgemisch wurde fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Entstandenes Triethylammoniumchlorid wurde abfiltriert und mit Ether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden im Feinvakuum eingengt. Das erhaltene ölig-gelbe Rohprodukt wurde destillativ (Kugelrohrdestille, 131 °C, 7.9 mbar) gereinigt. Es wurden 1.41 g (8.83 mmol, 39%) des farblos, öligen Produkts erhalten.

¹H-NMR (MeCN-d³): δ / ppm = 7.16 (s, 1H, NH), 3.77 (s, 3H, OMe), 1.34 (s, 9H, C_{IV}).

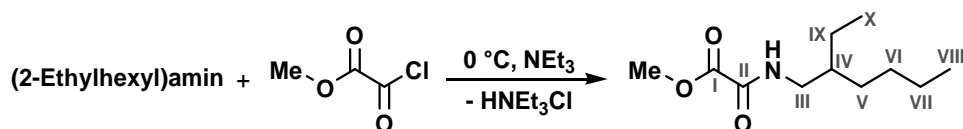
¹³C-NMR (MeCN-d³): δ / ppm = 162.5 (C_I), 156.8 (C_{II}), 53.6 (OMe), 52.5 (C_{III}), 28.4 (C_{IV}).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3364 (w), 2971 (w), 1736 (m), 1692 (s), 1521 (m), 1481 (w), 1455 (m), 1437 (m), 1395 (w), 1366 (m), 1303 (m), 1242 (s), 1204 (s), 1176 (m), 1048 (w), 991 (m), 932 (w), 914 (w), 889 (w), 822 (w), 798 (m), 750 (w), 543 (m), 479 (w), 446 (w).

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 182.1 (67) [C₇H₁₃NO₃Na]⁺, 340.9 (100) [(C₇H₁₃NO₃)₂Na]⁺,
neg.: m/z (%) = 158.1 (8) [C₇H₁₂NO₃]⁻.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 182.0790 (berechnet für [C₇H₁₃NO₃Na]⁺: 182.0788),
pos.: m/z = 342.1690 (berechnet für [(C₇H₁₃NO₃)₂Na]⁺: 342.1683),
neg.: m/z = 158.0824 (berechnet für [C₇H₁₂NO₃]⁻: 158.0823).

Darstellung von (2-Ethylhexyl)methyl-oxamat

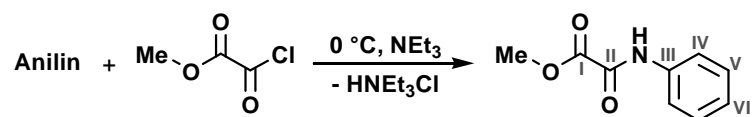


67.0 g (547 mmol, 1.07 eq) Methoxalylchlorid wurde in 250 mL Diethylether gelöst und auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung von 66.0 g (511 mmol, 1.00 eq) 2-Ethylhexylamin und 62.9 g (621 mmol, 1.20 eq) Triethylamin in 150 mL Diethylether wurde über drei Stunden zu getropft. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, das ausgefallene Triethylammoniumchlorid abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Der Feststoff wurde in Wasser gelöst und erneut mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt über eine Vigreuxkolonne destillativ gereinigt (105 °C, 5 · 10⁻¹ mbar). Es wurden 31.5 g (146 mmol, 29%) des farblos, öligen Produkts erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 7.56 (s, 1H, NH), 3.79 (s, 3H, OMe), 3.20 - 3.13 (m, 2H, H_{III}), 1.57 - 1.45 (m, 1H, C_{IV}), 1.36 - 1.19 (m, 8H, C_{V-VII,IX}), 0.94 - 0.81 (m, 6H, C_{VIII,X}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 162.2 (C_I), 157.7 (C_{II}), 53.6 (OMe), 43.3 (C_{III}), 40.0 (C_{IV}), 31.5 (C_{IX}), 29.4 (C_V), 24.7 (C_{VI}), 23.6 (C_{VII}), 14.3 (C_{VIII}), 11.0 (C_X).

Darstellung von Phenylmethyl-oxamat^[59]



0.91 g (9.70 mmol, 1.00 eq) Anilin und 0.99 g (9.70 mmol, 1.00 eq) Triethylamin wurden in 10 mL Diethylether und bei 0 °C zu einer Lösung von 1.52 g (10.2 mmol, 1.05 eq) Methoxalylchlorid in 20 mL Diethylether getropft. Das Reaktionsgemisch wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt und mit je 50 mL Schwefelsäure (5%ig), Wasser, verdünnter Natriumcarbonat-Lösung und erneut Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Feinvakuum entfernt. Es wurden 1.08 g (6.03 mmol, 62%) des Produkts als farbloses Pulver erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 9.32 (s, 1H, NH), 7.68 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, H_{IV}), 7.42 - 7.34 (m, 2H, H_V), 7.24 - 7.14 (m, 1H, H_{VI}), 3.87 (s, 3H, OMe).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 161.9 (C_I), 155.5 (C_{II}), 138.0 (C_{III}), 129.9 (C_{IV}), 126.1 (C_{VI}), 121.3 (C_V), 54.1 (OMe).

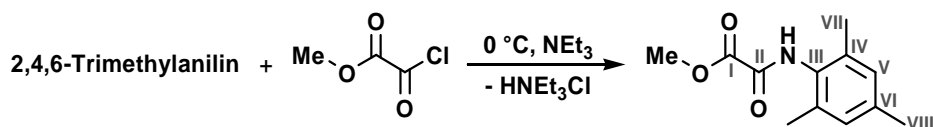
IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3338 (w), 3303 (w), 2961 (w), 1695 (s), 1596 (m), 1537 (m), 1496 (m), 1440 (m), 1290 (s), 1260 (m), 1236 (m), 1197 (m), 1169 (m), 1076 (m), 1016 (m), 980 (m), 915 (w), 900 (w), 841 (w), 798 (m), 786 (m), 757 (s), 707 (s), 687 (s), 578 (w), 546 (m), 517 (m), 484 (s).

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 202.0 (100) [$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3\text{Na}$]⁺.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 202.0475 (berechnet für [$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3\text{Na}$]⁺: 202.0475),

neg.: m/z = 178.0509 (berechnet für [$\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_3$]⁻: 178.0510).

Darstellung von (2,4,6-Trimethylphenyl)methyl-oxamat^[59]



1.26 g (10.3 mmol, 1.05 eq) Methoxalylchlorid wurden in 20 mL Diethylether gelöst und bei 0 °C zu einer Lösung von 1.32 g (9.80 mmol, 1.00 eq) Trimethylanilin, 0.99 g (9.80 mmol, 1.00 eq) Triethylamin und 10 mL Diethylether getropft. Das Reaktionsgemisch wurde drei Tage bei

Raumtemperatur gerührt und mit je 50 mL Schwefelsäure (5%ig), Wasser, verdünnter Natriumcarbonat-Lösung und erneut Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Feinvakuum entfernt. Es wurden 1.26 g (5.69 mmol, 58%) des Produkts als farbloses Pulver erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 8.82 (s, 1H, NH), 6.95 (s, 2H, H_V), 3.89 (s, 3H, OMe), 2.27 (s, 3H, H_{VII}), 2.14 (s, 6H, H_{VII}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 162.0 (C_I), 156.2 (C_{II}), 138.5 (C_{III}), 136.3 (C_{IV}), 131.4 (C_{VI}), 129.6 (C_V), 53.9 (OMe), 20.9 (C_{VIII}), 18.3 (C_{VII}).

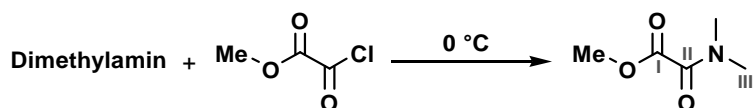
IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3342 (w), 3014 (w), 1729 (m), 1698 (s), 1514 (s), 1485 (m), 1438 (s), 1307 (m), 1278 (s), 1226 (s), 1200 (m), 1173 (m), 1143 (m), 1092 (m), 1018 (m), 983 (s), 908 (w), 854 (s), 799 (m), 759 (m), 712 (m), 665 (s), 590 (m), 549 (s), 507 (m), 496 (s), 476 (s).

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 244.2 (100) [$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{Na}$] $^+$.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 244.0946 (berechnet für [$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{Na}$] $^+$: 244.0944).

7.3.4 Synthesen der *N*-Dialkyl-*O*-methyl-oxamate

Darstellung von Trimethyl-oxamat^[60]



Nach abgewandelter Literaturvorschrift wurden 104 g (2.30 mol, 2.45 eq) Dimethylamin in 150 mL Diethylether gelöst. Bei 0 °C wurde eine Lösung von 115 g (0.94 mol, 1.00 eq) Methoxalylchlorid in 200 mL Diethylether langsam zu getropft. Entstehendes Dimethylammoniumchlorid wurde abfiltriert und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde destillativ (110 °C, 4.3 mbar) gereinigt. Es wurden 65.6 g (0.50 mmol, 53%) des fahl gelben Öls erhalten.

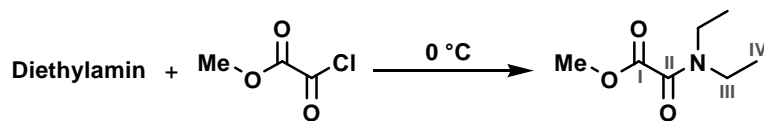
$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 3.81 (s, 3H, OMe), 2.93, 2.89 (s, 2H, H_{III}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 165.0 (C_I), 162.6 (C_{II}), 53.2 (OMe), 37.3, 33.9 (C_{III}).

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 154.6 (60) [$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3\text{Na}$] $^+$, 285.1 (15) [$(\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3)_2\text{Na}$] $^+$.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 154.0476 (berechnet für [$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3\text{Na}$] $^+$: 154.0475),
pos.: m/z = 285.1056 (berechnet für [$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6\text{Na}$] $^+$: 285.1057).

Darstellung von Diethylmethyl-oxamat



26.9 g (371 mmol, 2.35 eq) Diethylamin wurden in 25 mL Diethylether gelöst. Bei 0 °C wurde eine Lösung von 19.7 g (158 mol, 1.00 eq) Methoxalylchlorid in 75 mL Diethylether langsam zu getropft. Entstehendes Diethylammoniumchlorid wurde abfiltriert und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde destillativ (129 °C, 5.9 mbar) gereinigt. Es wurden 21.1 g (133 mol, 84%) des fahl gelben Öls erhalten.

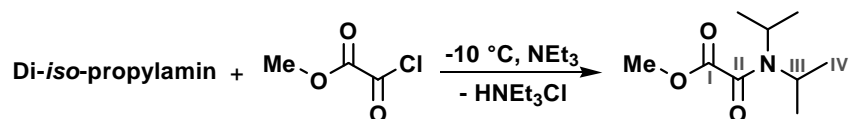
¹H-NMR (MeCN-d³): δ / ppm = 3.81 (s, 3H, OMe), 3.36, 3.24 (q, 2H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, H_{III}), 1.14, 1.11 (t, 3H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, H_{IV}).

¹³C-NMR (MeCN-d³): δ / ppm = 165.1 (C_I), 162.3 (C_{II}), 53.0 (OMe), 43.2, 39.5 (C_{III}), 14.5, 12.9 (C_{IV}).

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 182.1 (100) [C₇H₁₃NO₃Na]⁺, 340.9 (98) [(C₇H₁₃NO₃)₂Na]⁺.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 182.0788 (berechnet für [C₇H₁₃NO₃Na]⁺: 182.0788),
pos.: m/z = 341.1679 (berechnet für [(C₇H₁₃NO₃)₂Na]⁺: 341.1683).

Darstellung von Di-iso-propylmethyl-oxamat



2.48 g (24.6 mmol, 1.20 eq) Triethylamin wurden bei -10 °C zu einer Lösung von 2.52 g (20.6 mmol, 1.00 eq) Methoxalylchlorid in 40 mL Diethylether getropft. Die erhaltene Lösung wurde bei -20 °C langsam mit 2.50 g (24.7 mmol, 1.20 eq) Di-iso-propylamin versetzt und drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit je 50 mL Schwefelsäure (5%ig), Wasser, verdünnter Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Feinvakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit 10 mL eines Hexan-Diethylether-Gemisches (4:1) gewaschen. Erneut wurden im Feinvakuum alle flüchtigen Verbindungen entfernt. Es wurden 3.45 g (18.4 mmol, 89%) des Produkts als fahl gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (MeCN-d³): δ / ppm = 3.79 (s, 3H, OMe), 3.71 - 3.48 (m, 2H, H_{III}), 1.37, 1.18 (d, 3H, ³J_{HH} = 6.7 Hz, H_{IV}).

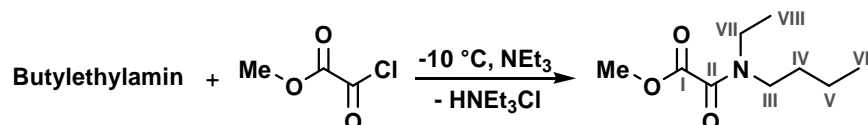
¹³C-NMR (MeCN-d³): δ / ppm = 165.1 (C_I), 162.5 (C_{II}), 52.9 (OMe), 51.7, 45.3 (C_{III}), 20.7, 20.2 (C_{IV}).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2972 (w), 2937 (w), 1727 (s), 1645 (s), 1458 (m), 1434 (m), 1368 (m), 1352 (m), 1301 (w), 1229 (s), 1205 (s), 1184 (m), 1152 (m), 1138 (m), 1119 (m), 1041 (s), 969 (s), 917 (w), 880 (w), 860 (w), 804 (m), 753 (m), 615 (m), 531 (m), 514 (w), 499 (w).

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 188.1 (100) $[\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}_3]^+$.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 188.1280 (berechnet für $[\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}_3]^+$: 188.1281).

Darstellung von (Butylethyl)methyl-oxamat



2.70 g (22.0 mmol, 1.00 eq) Methoxalylchlorid in 40 mL Diethylether wurde bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Lösung aus 2.48 g (24.6 mmol, 1.10 eq) Triethylamin und 2.67 g (26.4 mmol, 1.20 eq) Butylethylamin zu getropft. Die Lösung wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt und mit je 50 mL Schwefelsäure (5%ig), Wasser, verdünnter Natriumcarbonat-Lösung und erneut Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Feinvakuum entfernt. Es wurden 3.65 g (19.5 mmol, 88%) des Produkts als leicht gelbes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d_3): δ / ppm = 3.81 (s, 3H, OMe), 3.40 - 3.14 (m, 4H, $\text{H}_{\text{III,VII}}$), 1.62 - 1.46 (m, 2H, H_{IV}), 1.36 - 1.21 (m, 2H, H_{V}), 1.18 - 1.06 (m, 3H, H_{VIII}), 0.97 - 0.85 (m, 3H, H_{VI}).

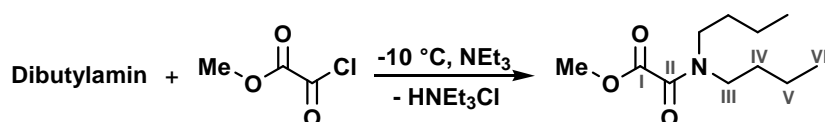
$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d_3): δ / ppm = 165.2, 165.1 (C_{I}), 162.6, 162.5 (C_{II}), 53.0 (OMe), 48.1, 44.0, 43.3, 39.9 ($\text{C}_{\text{III,VII}}$), 31.4, 30.0 (C_{IV}), 20.7, 20.3 (C_{V}), 14.4, 14.0 (C_{VI}), 13.9, 12.7 (C_{VIII}).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2956 (w), 2875 (w), 1740 (s), 1651 (s), 1483 (w), 1450 (w), 1426 (m), 1298 (w), 1251 (w), 1217 (m), 1197 (m), 1177 (w), 1127 (s), 1077 (w), 1015 (w), 985 (w), 817 (w), 791 (w), 731 (w), 655 (w), 444 (w).

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 188.2 (65) $[\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NO}_3]^+$, 210.1 (100) $[\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{Na}]^+$.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 188.1283 (berechnet für $[\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NO}_3]^+$: 188.1281),
pos.: m/z = 210.1101 (berechnet für $[\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{Na}]^+$: 210.1101).

Darstellung von Dibutylmethyl-oxamat



1.46 g (11.3 mmol, 1.00 eq) Dibutylamin und 1.72 g (, 17.0 mmol, 1.50 eq) Triethylamin wurden bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ in 25 mL Diethylether gelöst. 1.46 g (11.9 mmol, 1.05 eq) Methoxalylchlorid, gelöst in 20 mL Diethylether, wurden langsam zu getropft. Das Reaktionsgemisch wurde eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Lösung wurde mit Wasser gewaschen und das

Diethylether, wurden langsam zu getropft. Entstehendes Triethylammoniumchlorid wurde als ausfallender, farbloser Feststoff beobachtet. Das Reaktionsgemisch wurde eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Lösung wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurden 3.15 g (9.63 mmol, 51%) des fahl gelben, öligen Produkts erhalten.

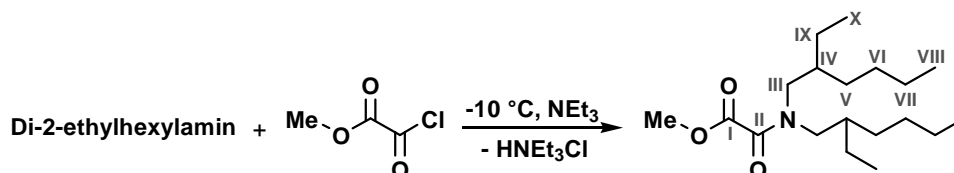
$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 3.80 (s, 3H, OMe), 3.35 - 3.26, 3.21 - 3.11 (m, 4H, H_{III}), 1.65 - 1.45 (m, 4H, H_{IV}), 1.41 - 1.16 (m, 20H, $H_{\text{V-IX}}$), 0.89 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, H_{X}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 164.9 (C_{I}), 162.7 (C_{II}), 52.9 (OMe), 48.6, 44.8 (C_{III}), 32.6, 32.5 (C_{IV}), 30.0, 29.9 (C_{V}), 29.9, 29.9 (C_{VI}), 29.3, 27.8 (C_{VII}), 27.5, 27.1 (C_{VIII}), 23.4 (C_{IX}), 14.4 (C_{X}).

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 350.5 (35) [$\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{NO}_3\text{Na}$] $^+$.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 350.2664 (berechnet für [$\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{NO}_3\text{Na}$] $^+$: 350.2666).

Darstellung von Di(2-ethylhexyl)methyl-oxamat



33.6 g (139 mmol, 1.00 eq) Di-2-ethylhexylamin und 27.8 g (274 mmol, 1.97 eq) Triethylamin wurden bei -10°C in 120 mL Diethylether gelöst. 17.9 g (146 mmol, 1.05 eq) Methoxalylchlorid, gelöst in 180 mL Diethylether, wurden langsam zu getropft. Entstehendes Triethylammoniumchlorid wurde als ausfallender, farbloser Feststoff beobachtet. Das Reaktionsgemisch wurde eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Lösung wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das gelbe Rohprodukt wurde zweifach destillativ (Kugelrohrdestille, 110°C , $3 \cdot 10^{-2}$ mbar) gereinigt. Es wurden 40.1 g (123 mmol, 88%) des fahl gelben, öligen Produkts erhalten.

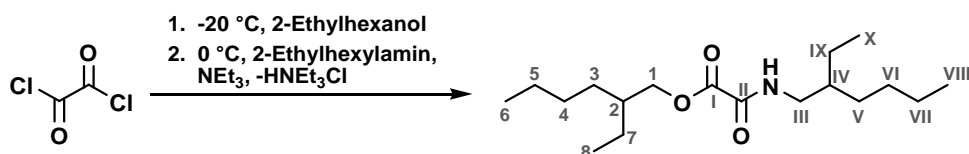
$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 3.80 (s, 3H, OMe), 3.38 - 3.17, 3.15 - 3.05 (m, 4H, H_{III}), 1.79 - 1.54 (m, 2H, H_{IV}), 1.41 - 1.13 (m, 16H, $H_{\text{V-VII,IX}}$), 0.98 - 0.79 (m, 12H, $H_{\text{VIII,X}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 165.1 (C_{I}), 163.6 (C_{II}), 52.9 (OMe), 51.8, 47.1 (C_{III}), 38.0, 37.2 (C_{IV}), 31.1, 31.0 (C_{IX}), 29.4, 29.3 (C_{V}), 24.5, 24.3 (C_{VI}), 23.7, 23.7 (C_{VII}), 14.4 (C_{VIII}), 11.1, 10.9, 10.9 (C_{X}).

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 350.1 (7) [$\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{NO}_3\text{Na}$] $^+$.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 350.2665 (berechnet für [$\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{NO}_3\text{Na}$] $^+$: 350.2666).

7.3.5 Darstellung von 2-Ethylhexyl-(2-ethylhexylamino)-oxoacetat



25.6 g (202 mmol, 1.00 eq) Oxalylchlorid, gelöst in 25 mL Ether, wurden bei -20 °C mit 30 mL (192 mmol, 0.95 eq) 2-Ethylhexanol, gelöst in 100 mL Ether, versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 30 Minuten bei -20 °C und anschließend ohne Kühlung zwei Stunden gerührt. Entstandener Chlorwasserstoff und Ether wurde im Feinvakuum entfernt, bevor das Reaktionsgemisch auf 0 °C gekühlt wurde. Ein Gemisch aus 38.0 mL (229 mmol, 1.14 eq) 2-Ethylhexylamin, 37.0 mL (267 mmol, 1.32 eq) Triethylamin und 150 mL Ether wurde langsam zu getropft. Das Reaktionsgemisch wurde zwei weitere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das erhaltene Rohprodukt wurde destillativ (142 °C, $6.2 \cdot 10^{-2}$ mbar) gereinigt. Restmengen an Di(2-ethylhexyl)-oxamat, dem symmetrischen Nebenprodukt, wurden nach Kristallisation in Substanz abfiltriert. Es wurden 28.2 g (89.8 mmol, 45%) des farblosen, öligen Produkts erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ / ppm = 7.38 - 7.14 (m, 1H, NH), 4.19 - 4.06 (m, 2H, H_1), 3.23 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, H_{III}), 1.74 - 1.61 (m, 1H, H_2), 1.58 - 1.45 (m, 1H, H_{IV}), 1.42 - 1.22 (m, 16H, $\text{H}_{3-5,7}$, $\text{H}_{\text{V-VII,IX}}$), 0.95 - 0.82 (m, 12H, $\text{H}_{6,8}$, $\text{H}_{\text{VIII,X}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ / ppm = 161.6 (C_I), 157.1 (C_{II}), 69.7 (C_1), 43.2 (C_{III}), 39.9 (C_{IV}), 39.3 (C_2), 31.5 (C_V), 30.8 (C_3), 29.4 (C_7 , C_{IX}), 24.7 (C_{VI}), 24.2 (C_4), 23.6 (C_{VII}), 23.5 (C_5), 14.4 (C_{VIII}), 14.4 (C_6), 11.2 (C_X), 11.2 (C_8).

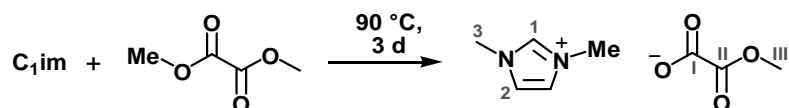
IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3305 (w), 2958 (s), 2927 (s), 2859 (m), 1733 (m), 1686 (s), 1527 (m), 1461 (m), 1380 (w), 1293 (m), 1201 (s), 1054 (w), 976 (w), 821 (w), 754 (w), 727 (w), 545 (w).

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 336.4 (40) [$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NO}_3\text{Na}$] $^+$, 649.2 (100) [$(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NO}_3)_2\text{Na}$] $^+$.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 336.2513 (berechnet für [$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NO}_3\text{Na}$] $^+$: 336.2509),
pos.: m/z = 649.5121 (berechnet für [$(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NO}_3)_2\text{Na}$] $^+$: 649.5126).

7.3.6 Methylierung mit Alkylmethyl-oxalaten

Darstellung von 1,3-Dimethylimidazolium-methyl-oxalat^[41]



1.96 g (23.9 mmol, 1.00 eq) *N*-Methylimidazol wurden mit 3.03 g (25.6 mmol, 1.07 eq) Dimethyloxalat und 0.5 mL Acetonitril für drei Tage auf 90 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Hexan gewaschen und alle flüchtigen Verbindungen im Feinvakuum entfernt. Es wurden 4.68 g (23.4 mmol, 98%) des gelblich, dünnflüssigen Öls erhalten.

¹H-NMR (MeCN-d³): δ / ppm = 9.62 (s, 1H, H_I), 7.61 (d, 2H, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, H₂), 3.83 (s, 6H, H_{C3}, NMe), 3.53 (s, 3H, H_{III}).

¹³C-NMR (MeCN-d³): δ / ppm = 169.6 (C_I), 164.9 (C_{II}), 140.0 (C₁), 125.2 (C₂), 51.8 (C_{III}), 37.1 (C₃, NMe).

IR: $\tilde{\nu}$ = 3076 (w), 2952 (w), 2858 (w), 1713 (m), 1627 (s), 1573 (m), 1455 (w), 1371 (m), 1196 (m), 1170 (s), 1089 (w), 977 (w), 858 (w), 755 (m), 715 (w), 625 (w) cm⁻¹.

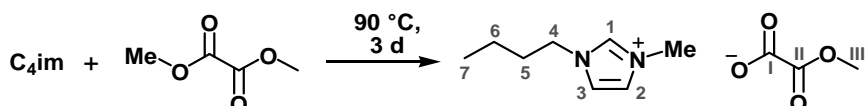
Elementaranalyse: C₈H₁₂N₂O₄ (200.19 g/mol)

in %	berechnet	gefunden
C	48.00	47.21
H	6.04	6.48
N	13.99	14.06

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 97.1 (100) [C₅H₉N₂]⁺,
neg.: m/z (%) = 103.0 (75) [C₃H₃O₄]⁻.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: m/z = 97.0761 (berechnet für [C₅H₉N₂]⁺: 97.0760),
neg.: m/z = 103.0037 (berechnet für [C₃H₃O₄]⁻: 103.0037).

Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazolium-methyl-oxalat^[41]



1.28 g (10.3 mmol, 1.00 eq) *N*-Butylimidazol wurden mit 3.69 g (30.9 mmol, 3.00 eq) Dimethyloxalat für vier Tage auf 90 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Hexan gewaschen und alle flüchtigen Verbindungen im Vakuum entfernt. Es wurden 2.40 g (9.93 mmol, 96%) des leicht gelblichen Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 9.78 (s, 1H, H_1), 7.65 (2t, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, $\text{H}_{2,3}$), 4.17 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, H_4), 3.85 (s, 3H, H_{III}), 3.54 (s, 3H, H_{C8}), 1.80 – 1.67 (m, 2H, H_{C5}), 1.28 – 1.13 (m, 2H, H_{C6}), 0.89 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, H_{C7}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 168.8 (C_1), 164.2 (C_{II}), 138.8 (C_1), 124.6, 123.3 ($\text{C}_{2,3}$), 51.0 (C_{III}), 49.8 (NMe), 36.4 (C_4), 32.7 (C_5), 19.9 (C_6), 13.8 (C_7).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2958 (w), 2873 (w), 1715 (m), 1628 (s), 1568 (m), 1461 (w), 1370 (m), 1195 (m), 1168 (s), 980 (w), 858 (w), 755 (m), 654 (w), 625 (w), 409 (w).

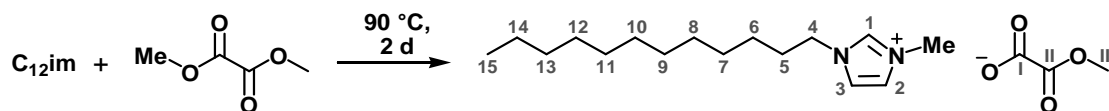
Elementaranalyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (242.27 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$)

in %	berechnet	gefunden
C	54.53	54.50
H	7.49	8.08
N	11.56	12.95

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 139.1 (100) [$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2$] $^+$,
neg.: m/z (%) = 103.0 (26) [$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4$] $^-$.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: m/z = 139.1230 (berechnet für [$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2$] $^+$: 139.1230),
neg.: m/z = 103.0037 (berechnet für [$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4$] $^-$: 103.0037).

Darstellung von 1-Dodecyl-3-methylimidazolium-methyl-oxalat^[41]



1.65 g (6.96 mmol, 1.00 eq) *N*-Dodecylimidazol wurden mit 2.50 g (21.1 mmol, 3.00 eq) Dimethyloxalat und 5 mL Acetonitril für zwei Tage auf 90 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Hexan gewaschen und alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Es wurden 2.30 g (6.46 mmol, 93%) des farblosen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 9.55 (s, 1H, H_1), 7.47, 7.47 (t, 2H, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $\text{H}_{2,3}$), 4.16 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_4), 3.87 (s, 3H, NMe), 3.59 (s, 3H, H_{III}), 1.87 – 1.74 (m, 2H, H_5), 1.34 – 1.22 (m, 18H, H_{6-14}), 0.86 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, H_{15}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 168.7 (C_1), 164.1 (C_{II}), 138.5 (C_1), 124.4, 123.1 ($\text{C}_{2,3}$), 50.9 (C_{III}), 50.2 (C_4), 36.6 (NMe), 32.6 (C_5), 30.7 ($\text{C}_{6,7}$), 30.3 (C_8), 30.2 (C_9), 30.1 (C_{10}), 30.0 (C_{11}), 29.6 (C_{12}), 26.7 (C_{13}), 23.3 (C_{14}), 14.3 (C_{15}).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3059 (w), 2916 (m), 2850 (w), 1711 (m), 1630 (s), 1567 (w), 1467 (w), 1470 (w), 1401 (m), 1194 (m), 1165 (s), 1088 (w), 1018 (w), 990 (w), 876 (w), 856 (w), 814 (w), 753 (m), 657 (w), 628 (w).

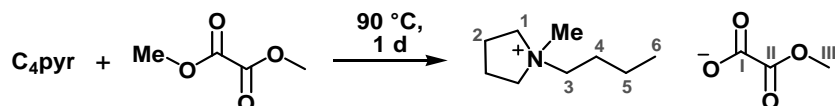
Elementaranalyse: $C_{19}H_{34}N_2O_4$ (355.49 $\frac{g}{mol}$)

in %	berechnet	gefunden
C	64.38	64.15
H	9.67	9.91
N	7.90	7.84

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 251.3 (100) $[C_{16}H_{31}N_2]^+$,
neg.: m/z (%) = 103.0 (100) $[C_3H_3O_4]^-$.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: m/z = 251.2481 (berechnet für $[C_{16}H_{31}N_2]^+$: 251.2482),
neg.: m/z = 103.0037 (berechnet für $[C_3H_3O_4]^-$: 103.0037).

Darstellung von N-Butyl-N-methylpyrrolidinium-methyl-oxalat^[41]



3.88 g (30.5 mmol, 1.00 eq) *N*-Butylpyrrolidin wurden mit 5.40 g (45.7 mmol, 1.50 eq) Dimethyloxalat und 5 mL Acetonitril für einen Tag auf 90 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit einem Hexan-Ether-Gemisch (10:1) gewaschen und alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Es wurden 7.14 g (29.1 mmol, 95%) des goldbraunen Öls erhalten.

1H -NMR (MeCN- d^3): δ / ppm = 3.56 (s, 3H, H_{III}), 3.55 – 3.42 (m, 4H, H_I), 3.37 – 3.29 (m, 2H, H_3), 3.00 (s, 3H, NMe), 2.17 – 2.05 (m, 4H, H_2), 1.75 – 1.61 (m, 2H, H_4), 1.39 – 1.24 (m, 2H, H_5), 0.91 (t, 3H, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, H_6).

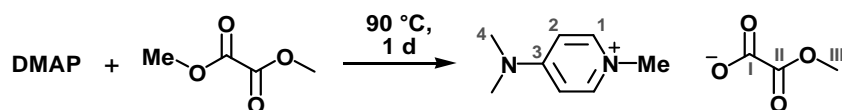
^{13}C -NMR (MeCN- d^3): δ / ppm = 168.8 (C_I), 164.1 (C_{II}), 64.8 (C_I), 64.5 (C_3), 50.8 (C_{III}), 48.7 (NMe), 26.2 (C_4), 22.2 (C_2), 20.4 (C_5), 13.8 (C_6).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2960 (m), 2876 (w), 1712 (s), 1629 (s), 1464 (m), 1369 (m), 1192 (s), 1165 (s), 1063 (w), 980 (m), 930 (m), 857 (w), 806 (w), 754 (s).

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 142.2 (100) $[C_9H_{20}N]^+$,
neg.: m/z (%) = 103.0 (31) $[C_3H_3O_4]^-$.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: 142.1590 (berechnet für $[C_9H_{20}N]^+$: 142.1590),
neg.: m/z = 103.0037 (berechnet für $[C_3H_3O_4]^-$: 103.0037).

Darstellung von *N,N*-Dimethylamino-*N'*-methylpyridinium-methyl-oxalat^[41]



1.01 g (8.20 mmol, 1.00 eq) *N,N*-Dimethylaminopyridin wurden mit 1.26 g (10.7 mmol, 1.30 eq) Dimethyloxalat und 1 mL Acetonitril für einen Tag auf 90 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in einen Überschuss Hexan eingetropft und mit Diethylether versetzt bis die Phasengrenze zwischen den Lösungsmittel aufgehoben wurde und ein Harz ausfällt. Das ausgefallene Harz wurde mit Hexan gewaschen und alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Es wurden 1.84 g (7.67 mmol, 94%) des gelbbraunen Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (MeCN-*d*³): δ / ppm = 8.20 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, H₁), 6.88 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, H₂), 3.90 (s, 3H, NMe), 3.55 (s, 3H, H_{III}), 3.12 (s, 6H, H₄).

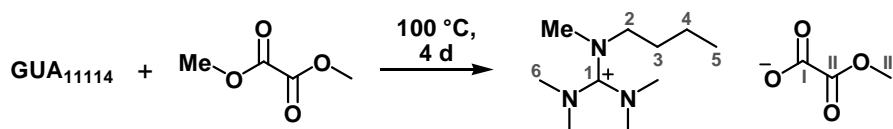
¹³C-NMR (MeCN-*d*³): δ / ppm = 168.7 (C_I), 164.1 (C_{II}), 157.0 (C₃), 144.0 (C₁), 108.4 (C₂), 50.9 (C_{III}), 44.9 (NMe), 40.4 (C₄).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2998 (w), 2880 (w), 1710 (m), 1623 (s), 1563 (s), 1540 (m), 1507 (w), 1440 (w), 1386 (m), 1369 (m), 1241 (w), 1190 (s), 1164 (s), 1063 (w), 1028 (w), 965 (m), 943 (m), 860 (m), 840 (m), 805 (w), 751 (s), 639 (w), 614 (w), 506 (m).

ESI-MS (MeCN): pos.: *m/z* (%) = 137.1 (24) [C₈H₁₃N₂]⁺,
neg.: *m/z* (%) = 103.0 (23) [C₃H₃O₄]⁻.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: *m/z* = 137.1073 (berechnet für [C₈H₁₃N₂]⁺: 137.1073),
neg.: *m/z* = 103.0037 (berechnet für [C₃H₃O₄]⁻: 103.0037).

Darstellung von *N,N,N',N',N''*-Pentamethyl-*N''*-butylguanidinium-methyl-oxalat^[41]



0.39 g (2.29 mmol, 1.00 eq) *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*N''*-butylguanidin wurden mit 0.51 g (4.32 mmol, 1.90 eq) Dimethyloxalat versetzt und für vier Tage auf 100 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Hexan gewaschen und alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Es wurden 0.65 g (2.24 mmol, 98%) des farblosen Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (MeCN-*d*³): δ / ppm = 3.48 (s, 3H, H_{III}), 3.21 – 3.00 (m, 2H, H₂), 2.84 (s, 12H, H₆), 2.82 (s, 3H, NMe), 1.65 – 1.34 (m, 2H, H₃), 1.32 – 1.09 (m, 2H, H₅), 0.83 (t, 3H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, H₅).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 169.4 (C_I), 164.3 (C_I), 164.1 (C_II), 52.8 (C_III), 50.5 (C_2), 40.4 (C_6), 38.1 (NMe), 30.1 (C_3), 20.5 (C_4), 14.0 (C_5).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3006 (w), 2953 (w), 1714 (m), 1631 (s), 1599 (s), 1570 (s), 1467 (w), 1403 (m), 1366 (m), 1308 (w), 1248 (w), 1192 (w), 1155 (s), 1115 (m), 986 (w), 940 (w), 892 (w), 855 (w), 782 (w), 748 (m), 542 (w), 444 (w).

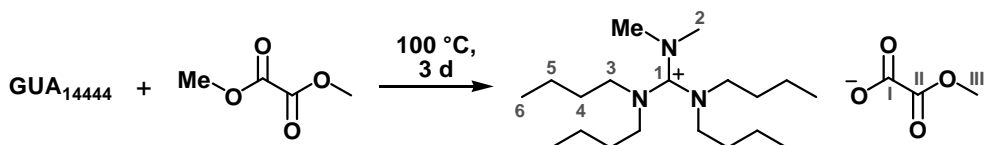
Elementaranalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_4$ (289.37 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$)

in %	berechnet	gefunden
C	53.96	53.31
H	9.40	9.88
N	14.52	14.58

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 186.2 (100) [$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_3$] $^+$,
neg.: m/z (%) = 103.0 (100) [$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4$] $^-$.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: m/z = 186.1964 (berechnet für [$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_3$] $^+$: 186.1965),
neg.: m/z = 103.0037 (berechnet für [$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4$] $^-$: 103.0037).

Darstellung von N,N,N',N' -Tetrabutyl- N'',N'' -dimethylguanidinium-methyl-oxalat^[41]



0.43 g (1.46 mmol, 1.00 eq) N,N,N',N' -Tetrabutyl- N'',N'' -methylguanidin wurden mit 0.38 g (3.23 mmol, 2.20 eq) Dimethyloxalat versetzt und für drei Tage auf 100 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Hexan gewaschen und alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Es wurden 0.52 g (1.26 mmol, 86%) des braunes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 3.55 (s, 3H, H_III), 3.28 – 2.95 (m, 8H, H_3), 2.86 (s, 6H, H_2 , NMe), 1.75 – 1.19 (m, 16H, $\text{H}_{4,5}$), 0.90 (t, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, H_6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 169.1 (C_I), 164.5 (C_I), 164.0 (C_II), 54.1 (C_III), 50.5, 49.7 (C_3), 40.8 (C_2 , NMe), 30.4, 30.1 (C_4), 20.7, 20.6 (C_5), 13.9 (C_6).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2956 (m), 2932 (m), 2871 (m), 1770 (w), 1715 (m), 1635 (s), 1578 (m), 1537 (s), 1458 (m), 1418 (m), 1364 (m), 1317 (w), 1249 (w), 1216 (m), 1185 (w), 1157 (s), 1112 (w), 1062 (w), 991 (w), 940 (w), 891 (w), 852 (w), 800 (w), 752 (m).

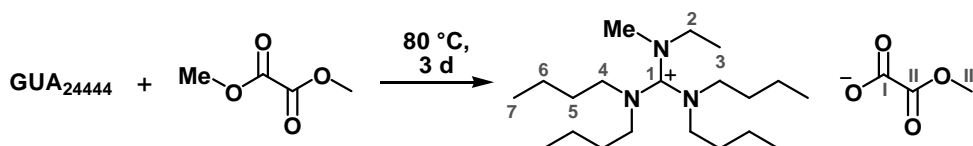
Elementaranalyse: $C_{22}H_{45}N_3O_4$ (415.61 $\frac{g}{mol}$)

in %	berechnet	gefunden
C	63.58	61.16
H	10.91	11.26
N	10.11	9.57

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 312.4 (100) $[C_{19}H_{42}N_3]^+$,
neg.: m/z (%) = 103.1 (100) $[C_3H_3O_4]^-$.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: m/z = 312.3370 (berechnet für $[C_{20}H_{44}N_3]^+$: 312.3373),
neg.: m/z = 103.0037 (berechnet für $[C_3H_3O_4]^-$: 103.0037).

Darstellung von N,N,N',N'-Tetrabutyl-N''-ethyl-N''-methylguanidinium-methyl-oxalat^[41]



0.40 g (1.27 mmol, 1.00 eq) *N,N,N',N'*-Tetrabutyl-*N''*-ethylguanidin wurden mit 0.25 g (2.13 mmol, 1.70 eq) Dimethyloxalat und 0.5 mL Acetonitril versetzt und für drei Tage auf 80 °C erhitzt. Alle flüchtigen Verbindungen im Reaktionsgemisch wurden im Vakuum entfernt. Das Reaktionsgemisch wurde in wenigen mL eines Acetonitril-Ether-Gemisches (1:1) gelöst, dreimal mit Hexan gewaschen und alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Es wurden 0.54 g (1.26 mmol, 99%) des gelben Öls erhalten.

¹H-NMR (MeCN-*d*³): δ / ppm = 3.53 (s, 3H, H_{III}), 3.32 – 2.90 (m, 10H, $H_{2,4}$), 2.85 (s, 3H, **NMe**), 1.75 – 1.20 (m, 16H, $H_{5,6}$), 1.16 (t, 3H, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, H_3), 0.88, 0.88 (t, 12H, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, H_7).

¹³C-NMR (MeCN-*d*³): δ / ppm = 169.3 (C_I), 164.7 (C_I), 164.0 (C_{II}), 50.5 (C_{III}), 50.4, 50.2, 50.0, 49.7 (C_4), 48.4 (C_2), 37.9 (**NMe**), 30.4, 30.2, 30.1, 30.0 (C_5), 20.66, 20.58, 20.6 (C_6), 14.0 (C_3), 13.0 (C_7).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2956 (m), 2932 (m), 2871 (m), 1716 (m), 1636 (s), 1537 (s), 1457 (m), 1363 (m), 1323 (w), 1186 (m), 1158 (s), 1112 (w), 1094 (w), 1058 (w), 991 (w), 943 (w), 894 (w), 853 (w), 805 (w), 752 (m).

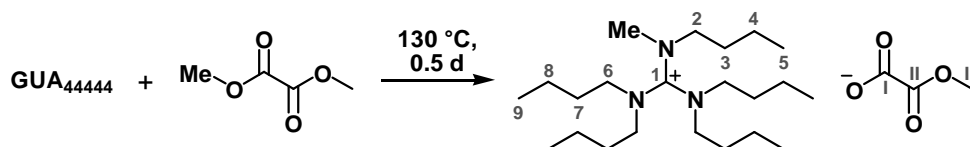
Elementaranalyse: $C_{23}H_{47}N_3O_4$ (429.64 $\frac{g}{mol}$)

in %	berechnet	gefunden
C	64.30	63.17
H	11.03	10.94
N	9.78	10.11

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 326.5 (100) $[C_{20}H_{44}N_3]^+$,
neg.: m/z (%) = 103.0 (100) $[C_3H_3O_4]^-$.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: $m/z = 326.3524$ (berechnet für $[\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{N}_3]^+$: 326.3530),
neg.: $m/z = 103.0037$ (berechnet für $[\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4]^-$: 103.0037).

Darstellung von N,N,N',N',N'' -Pentabutyl- N'' -methylguanidinium-methyl-oxalat^[41]



17.2 g (50.6 mmol, 1.00 eq) N,N,N',N',N'' -Pentabutylguanidin wurden mit 8.75 g (74.2 mmol, 1.50 eq) Dimethyloxalat versetzt und über Nacht auf 130 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Hexan gewaschen und alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Es wurden 20.9 g (45.6 mmol, 90%) des braunen, viskosen Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 3.24 (s, 3H, H_{III}), 3.23 – 2.90 (m, 10H, $\text{H}_{2,6}$), 2.86 (s, 3H, NMe), 1.77 – 1.13 (m, 20H, $\text{H}_{3,4,7,8}$), 0.87 (t, 15H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $\text{H}_{5,9}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 164.9 ($\text{C}_{1,\text{I}}$), 157.4 (C_{II}), 53.5 (C_{III}), 51.7, 50.5, 50.1, 50.1, 49.7 ($\text{C}_{2,6}$), 38.7 (NMe), 30.4, 30.3, 30.2, 30.1, 30.0 ($\text{C}_{3,7}$), 20.7 ($\text{C}_{4,8}$), 14.0 ($\text{C}_{5,9}$).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2956 (m), 2931 (m), 2871 (m), 1677 (s), 1535 (s), 1457 (m), 1433 (m), 1378 (w), 1314 (w), 1270 (s), 1174 (w), 1110 (w), 1066 (s), 940 (w), 891 (w), 843 (m), 739 (w).

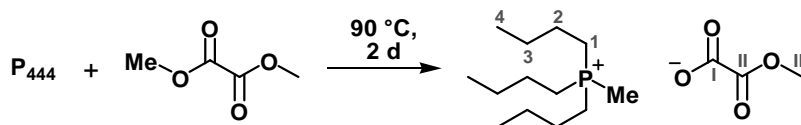
Elementaranalyse: $\text{C}_{25}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_4$ (457.69 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$)

in %	berechnet	gefunden
C	65.60	64.61
H	11.23	11.83
N	9.18	10.39

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 354.5 (100) $[\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{N}_3]^+$,
neg.: m/z (%) = 103.1 (6) $[\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4]^-$.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: $m/z = 354.3831$ (berechnet für $[\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{N}_3]^+$: 354.3843),
neg.: $m/z = 103.0038$ (berechnet für $[\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4]^-$: 103.0037).

Darstellung von Tributylmethylphosphonium-methyl-oxalat^[41]



0.92 g (4.53 mmol, 1.00 eq) Tributylphosphin wurden mit 0.71 g (6.05 mmol, 1.29 eq) Dimethyloxalat und 2.5 mL Acetonitril für zwei Tage auf 90 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Hexan gewaschen und alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Es wurden 1.42 g (4.43 mmol, 98%) des farblosen Öls erhalten.

¹H-NMR (MeCN-d³): δ / ppm = 3.55 (s, 3H, H_{III}), 2.27 – 2.11 (m, 6H, H_I), 1.79 (d, 3H, ²J_{PH} = 13.9 Hz, NMe), 1.60 – 1.29 (m, 12H, H_{2,3}), 0.89 (t, 9H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, H₄).

¹³C-NMR (MeCN-d³): δ / ppm = 169.2 (C_I), 164.0 (C_{II}), 50.6 (C_{III}), 24.5 (d, ³J_{CP} = 15.9 Hz, C₃), 23.9 (d, ²J_{CP} = 4.5 Hz, C₂), 20.3 (d, ¹J_{CP} = 49.5 Hz, C₁), 13.7 (C₄), 4.1 (d, ¹J_{CP} = 52.3 Hz, NMe).

³¹P-NMR (MeCN-d³): δ / ppm = 31.59 (s).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2958 (m), 2932 (m), 2872 (w), 1716 (m), 1630 (s), 1463 (w), 1367 (m), 1310 (w), 1189 (m), 1162 (s), 1098 (w), 987 (w), 941 (m), 856 (w), 817 (w), 753 (m), 722 (w).

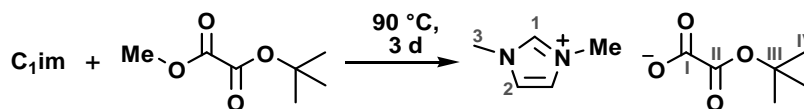
Elementaranalyse: C₁₆H₃₃O₄P (320.40 g/mol)

in %	berechnet	gefunden
C	59.98	59.99
H	10.38	11.60

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 217.2 (100) [C₁₃H₃₀P]⁺,
neg.: m/z (%) = 103.0 (100) [C₃H₃O₄]⁻.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: m/z = 217.2079 (berechnet für [C₁₃H₃₀P]⁺: 217.2080),
neg.: m/z = 103.0037 (berechnet für [C₃H₃O₄]⁻: 103.0037).

Darstellung von 1,3-Dimethylimidazolium-tert-butyl-oxalat



0.42 g (2.63 mmol, 1.00 eq) *tert*-Butylmethyl-oxalat, 2.07 g (25.2 mmol, 9.59 eq) 1-Methylimidazol und 2 mL Acetonitril wurden für drei Tage bei 90 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Hexan gewaschen und alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt. Es wurden 0.59 g (2.43 mmol, 92%) des Produkts als braunes Öl erhalten.

¹H-NMR (MeCN-d³): δ / ppm = 9.49 (s, 1H, H_I), 7.43 (s, 2H, H₂), 3.86 (s, 6H, H₃, NMe), 1.42 (s, 9H, H_{IV}).

^{13}C -NMR (MeCN- d^3): δ / ppm = 168.2 (C_I), 165.4 (C_II), 139.2 (C_I), 124.4 (C_2), 80.2 (C_III), 36.6 (C_3 , NMe), 28.4 (C_IV).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2977 (w), 1708 (m), 1618 (s), 1573 (m), 1458 (w), 1391 (w), 1364 (m), 1219 (m), 1145 (s), 895 (w), 861 (w), 775 (s), 715 (w), 623 (m), 475 (w), 420 (w).

Elementaranalyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (242.27 g/mol)

in %	berechnet	gefunden
C	54.53	52.88
H	7.49	7.43
N	11.56	11.71

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 97.1 (100) [$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2$] $^+$,

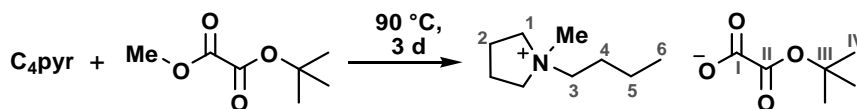
neg.: m/z (%) = 145.1 (27) [$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4$] $^-$, 313.0 (100) [$(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4)_2\text{Na}$] $^-$.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 97.0761 (berechnet für [$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2$] $^+$: 97.0760),

neg.: m/z = 145.0507 (berechnet für [$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4$] $^-$: 145.0506),

neg.: m/z = 313.0909 (berechnet für [$(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4)_2\text{Na}$] $^-$: 313.0905).

Darstellung von 1-Butyl-3-methylpyrrolidinium-tert-butyl-oxalat



0.36 g (2.86 mmol, 1.09 eq) 1-Butylpyrrolidin wurde mit 0.42 g (2.63 mmol, 1.00 eq) *tert*-Butyl-methyl-oxalat und 2 mL Acetonitril für drei Tage bei 90 °C gerührt. Nach mehrmaligem Waschen mit Hexan und Trocknen am Feinvakuum wurden 0.70 g (2.41 mmol, 92%) des Produkts als braunes Öl erhalten.

^1H -NMR (MeCN- d^3): δ / ppm = 3.53 - 3.37 (m, 4H, H_1), 3.32 - 3.22 (m, 2H, H_3), 2.97 (s, 3H, NMe), 2.25 - 2.03 (m, 4H, H_2), 1.78 - 1.62 (m, 2H, H_4), 1.44 (s, 9H, H_IV), 1.30 - 1.40 (m, 2H, H_5), 0.95 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, H_6).

^{13}C -NMR (MeCN- d^3): δ / ppm = 166.8 (C_I), 165.4 (C_II), 80.8 (C_III), 67.1 (C_1), 65.2 (C_3), 49.1 (NMe), 28.4 (C_IV), 26.3 (C_4), 22.3 (C_2), 20.4 (C_5), 13.9 (C_6).

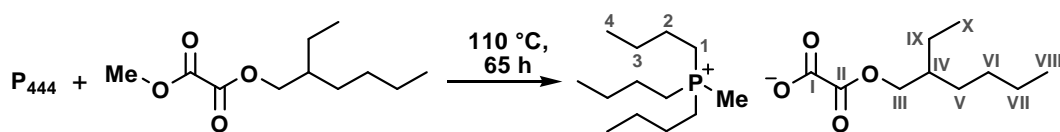
ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 142.1 (100) [$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}$] $^+$,

neg.: m/z (%) = 145.0 (87) [$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4$] $^-$.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 142.1590 (berechnet für [$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}$] $^+$: 142.1590),

neg.: m/z = 142.0508 (berechnet für [$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4$] $^-$: 142.0506).

Darstellung von Tributylmethylphosphonium-(2-ethylhexyl)-oxalat



1.31 g (6.06 mmol, 1,00 eq) (2-Ethylhexyl)methyl-oxalat und 2.05 g (10.1 mmol, 1.67 eq) Tributylphosphin wurden für 65 Stunden auf 110 °C erhitzt. Aus dem braunen Reaktionsgemisch wurden alle flüchtigen Komponenten im Vakuum (1.5 h, 90 °C, $3 \cdot 10^{-5}$ mbar) entfernt. Es wurden 1.97 g (4.72 mmol, 78%) des braunen, öligen Produkts erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 3.93 - 3.85 (m, 2H, H_{III}), 2.27 - 2.11 (m, 6H, H_1), 1.80 (d, 3H, $^2J_{\text{PH}} = 13.9$ Hz, PMe), 1.63 - 1.21 (m, 21H, $\text{H}_{2,3}$, $\text{H}_{\text{IV-VII,IX}}$), 0.97 - 0.82 (m, 15H, H_4 , $\text{H}_{\text{VIII,X}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 169.0 (C_1), 164.4 (C_{II}), 65.7 (C_{III}), 39.7 (C_{IV}), 31.0 (C_V), 29.6 (C_{IX}), 24.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 16.0$ Hz, C_3), 24.4 (C_{VI}), 23.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.5$ Hz, C_2), 23.7 (C_{VII}), 20.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 49.4$ Hz, C_1), 14.4 (C_{VIII}), 13.7 (C_4), 11.3 (C_X), 4.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 52.2$ Hz, PMe).

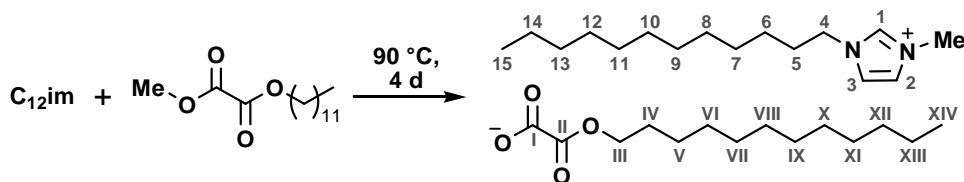
$^{31}\text{P-NMR}$ (122 MHz, MeCN- d^3): δ / ppm = 33.86 (s).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2958 (m), 2930 (m), 2872 (m), 1713 (m), 1630 (s), 1561 (w), 1463 (m), 1364 (w), 1309 (w), 1170 (s), 1097 (w), 1002 (w), 969 (w), 942 (m), 817 (w), 750 (m).

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 217.3 (100) [$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{P}$] $^+$,
neg.: m/z (%) = 201.2 (100) [$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4$] $^-$.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 217.2077 (berechnet für [$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{P}$] $^+$: 217.2080),
neg.: m/z = 201.1132 (berechnet für [$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4$] $^-$: 201.1132).

Darstellung von 1-Dodecyl-3-methylimidazolium-dodecyl-oxalat



0.35 g (1.47 mmol, 1.09 eq) 1-Dodecylimidazol und 0.37 g (1.35 mmol, 1.00 eq) Dodecylmethyl-oxalat wurden mit 2 mL Acetonitril vier Tage bei 90 °C gerührt. Nach Waschen mit Hexan und Trocknen im Feinvakuum wurden 0.50 g (0.93 mmol, 69%) des Produkts als farbloses Pulver erhalten. Der Schmelzpunkt liegt unter 100 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 9.21 (s, 1H, H_1), 7.42 - 7.34 (m, 2H, $\text{H}_{2,3}$), 4.14 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_4), 3.98 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, H_{11}), 3.85 (s, 3H, NMe), 1.86 - 1.75 (m, 2H, H_5), 1.66 - 1.55 (m, 2H, H_{10}), 1.37 - 1.22 (m, 36H, H_{6-14} , $\text{H}_{\text{V-XIII}}$), 0.88 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, H_{15} , H_{XIV}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 168.8 (C_1), 164.6 (C_{11}), 138.1 (C_1), 124.4, 123.1 ($\text{C}_{2,3}$), 63.9 (C_{11}), 50.4 (C_4), 36.7 (NMe), 32.6 (C_5 , C_{10}), 30.6 (C_6), 30.3 (C_7 , C_9), 30.2 (C_{VI} , C_8), 30.2 (C_{VII} , C_{VIII}), 30.1 (C_9 , C_{10}), 30.0 (C_{11} , C_{IX}), 29.6 (C_{12} , C_{X}), 29.6 (C_{XI}), 26.8 (C_{XII}), 26.8 (C_{13}), 23.3 (C_{14} , C_{XIII}), 14.3 (C_{15} , C_{XIV}).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3064 (w), 2954 (w), 2918 (s), 2849 (m), 1771 (w), 1746 (w), 1705 (m), 1626 (s), 1559 (w), 1506 (w), 1465 (w), 1396 (w), 1373 (w), 1315 (w), 1285 (w), 1228 (w), 1179 (s), 1165 (s), 1108 (w), 1076 (w), 1015 (w), 986 (w), 961 (w), 905 (w), 878 (w), 815 (w), 794 (w), 767 (w), 749 (w), 723 (w), 661 (w), 631 (w), 530 (w), 471 (w).

Elementaranalyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_4$ (508.78 g/mol)

in %	berechnet	gefunden
C	70.82	68.15
H	11.09	10.85
N	5.51	5.60

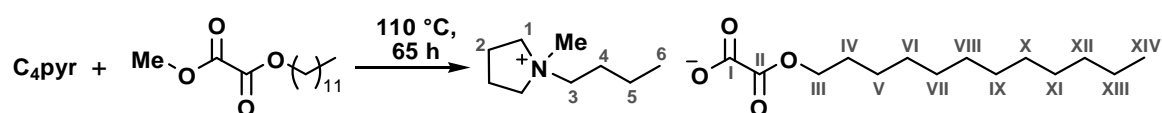
ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 251.4 (100) [$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_2$] $^+$,

neg.: m/z (%) = 257.0 (100) [$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_4$] $^-$.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 251.2482 (berechnet für [$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_2$] $^+$: 251.2482),

neg.: m/z = 257.1759 (berechnet für [$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_4$] $^-$: 257.1758).

Darstellung von *N*-Butyl-*N*-methylpyrrolidinium-dodecyl-oxalat



0.34 g (2.66 mmol, 1.10 eq) *N*-Butylpyrrolidin, 0.62 g (2.42 mmol, 1.00 eq) Dodecylmethyl-oxalat und 3 mL Acetonitril wurden sechs Tage bei 86 °C gerührt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde mit Hexan gewaschen und alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt. Es wurden 0.69 g (1.73 mmol, 71%) des Produkts als gelblicher Feststoff erhalten. Der Schmelzpunkt liegt unter 100 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 3.96 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, H_{11}), 3.58 - 3.46 (m, 4H, H_1), 3.42 - 3.30 (m, 2H, H_3), 2.97 (s, 3H, NMe), 2.18 - 2.05 (m, 4H, H_2), 1.76 - 1.51 (m, 4H, H_4 , H_{10}), 1.39 - 1.16 (m, 20H, H_5 , $\text{H}_{\text{V-XIII}}$), 0.92 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_6), 0.85 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, H_{XIV}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 168.6 (C_1), 164.5 (C_{11}), 65.1 (C_1), 64.7 (C_3), 63.9 (C_{11}), 49.0 (NMe), 32.6 (C_{10}), 30.3 (C_9), 30.3 (C_{VI}), 30.2 (C_{VII}), 30.1 (C_{VIII}), 30.0 (C_{IX}), 29.5 (C_8), 29.1 (C_{XI}), 26.7 (C_{XII}), 26.2 (C_4), 23.3 (C_{XIII}), 22.3 (C_2), 20.4 (C_5), 14.3 (C_{XIV}), 13.8 (C_6).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2957 (w), 2920 (m), 2852 (m), 1714 (m), 1625 (s), 1468 (w), 1400 (w), 1371 (w), 1307 (w), 1170 (s), 1061 (w), 1002 (w), 963 (w), 934 (w), 756 (m), 720 (w), 456 (w).

Elementaranalyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{45}\text{NO}_4$ (399.61 g/mol)

in %	berechnet	gefunden
C	69.13	68.88
H	11.35	11.75
N	3.51	3.55

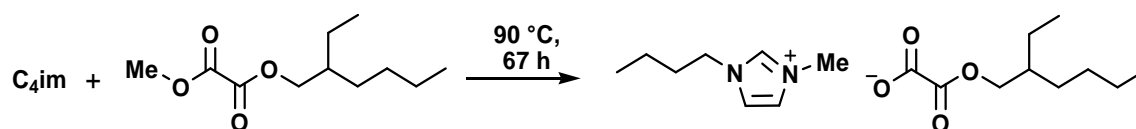
ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 142.2 (100) $[\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}]^+$,

neg.: m/z (%) = 257.0 (100) $[\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_4]^-$.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 142.1590 (berechnet für $[\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}]^+$: 142.1590),

neg.: m/z = 257.1759 (berechnet für $[\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_4]^-$: 257.1758).

Versuchte Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazolium-(2-ethylhexyl)-oxalat



19.5 g (156.8 mmol, 1.05 eq) 1-Butylimidazol und 6.78 g (31.3 mmol, 5.00 eq) (2-Ethylhexyl)methyl-oxalat wurden für 67 Stunden bei 90 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Hexan gewaschen und alle flüchtigen Komponenten erst im Feinvakuum und dann im Hochvakuum (2 h, 80 °C, $3 \cdot 10^{-5}$ mbar) entfernt. Es wurden 3.67 g eines braunen Öls erhalten. Die NMR-Analytik zeigt, dass kein Produkt enthalten war. Per ESI-MS-Analyse konnten die Ionen des Produktes nachgewiesen werden.

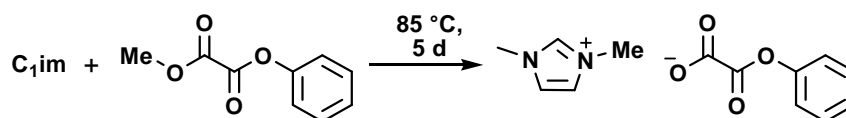
ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 139.1 (100) $[\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2]^+$,

neg.: m/z (%) = 201.1 (100) $[\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4]^-$.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 139.1230 (berechnet für $[\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2]^+$: 139.1230),

neg.: m/z = 201.1130 (berechnet für $[\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4]^-$: 201.1132).

Versuchte Darstellung von 1,3-Dimethylimidazolium-phenyl-oxalat

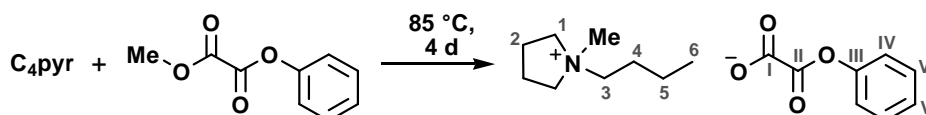


0.14 g (1.70 mmol, 1.05 eq) 1-Methylimidazol, 0.29 g (1.62 mmol, 1.00 eq) Phenylmethyl-oxalat und 2 mL Acetonitril wurden für fünf Tage bei 85 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Hexan gewaschen und alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Es wurden 0.38 g eines braunen Öls erhalten. Die Analytik zeigte, dass sowohl das Produkt als auch die Edukte enthalten waren, eine Reindarstellung gelang jedoch nicht.

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 97.0 (100) $[\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2]^+$,
neg.: m/z (%) = 165.0 (1) $[\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4]^-$.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 97.0760 (berechnet für $[\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2]^+$: 97.0760),
neg.: m/z = 165.0193 (berechnet für $[\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4]^-$: 165.0193).

Versuchte Darstellung von *N*-Butyl-*N*-methylpyrrolidinium-phenyl-oxalat



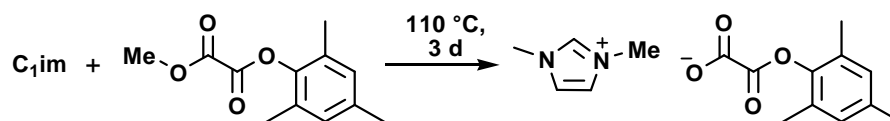
0.08 g (0.64 mmol, 1.05 eq) *N*-Butylpyrrolidin, 0.11 g (0.61 mmol, 1.00 eq) Phenylmethyl-oxalat und 2 mL Acetonitril wurden vier Tage bei 85 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Hexan gewaschen und alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Es wurden 0.08 g des verunreinigten Produkts als braunes Öl erhalten. Laut ^1H -NMR-Spektrum ist das Produkt noch mit 0.33 eq Phenylmethyl-oxalat verunreinigt.

^1H -NMR (MeCN- d_3): δ / ppm = 7.15 - 7.05 (m, 3H, H_V , Edukt), 6.86 - 6.79 (m, 3H, H_IV , Edukt), 6.70 - 6.62 (m, 1.5H, H_VI , Edukt), 3.44 - 3.30 (m, 4H, H_1), 3.23 - 3.14 (m, 2H, H_3), 2.90 (s, 3H, **NMe**), 2.16 - 2.05 (m, 4H, H_2), 1.73 - 1.60 (m, 2H, H_4), 1.41 - 1.25 (m, 2H, H_5), 0.93 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_6).

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 142.1 (100) $[\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}]^+$,
neg.: m/z (%) = 165.1 (5) $[\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4]^-$.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 142.1590 (berechnet für $[\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}]^+$: 142.1590),
neg.: m/z = 165.0195 (berechnet für $[\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4]^-$: 165.0193).

Versuchte Darstellung von 1,3-Dimethylimidazolium-2,4,6-trimethylphenyl-oxalat

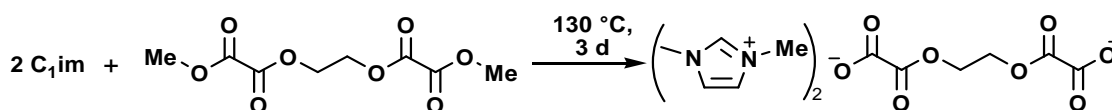


0.83 g (3.73 mmol, 1.00 eq) (2,4,6-trimethylphenyl)methyl-oxalat, 1.01 g (12.3 mmol, 3.30 eq) 1-Methylimidazol und 1 mL Acetonitril wurden drei Tage bei 110 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Hexan gewaschen. Nach Trocknen im Feinvakuum wurden 0.99 g eines braunen Feststoffs erhalten. Die Ionen des Produktes konnten per ESI-MS nachgewiesen werden, eine Reindarstellung gelang jedoch nicht.

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 97.1 (33) $[\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2]^+$.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 97.0760 (berechnet für $[\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2]^+$: 97.0760),
neg.: m/z = 207.0665 (berechnet für $[\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4]^-$: 207.0663).

Versuchte Darstellung von 1,3-Dimethylimidazolium-1,2-bis(oxalyl)ethan

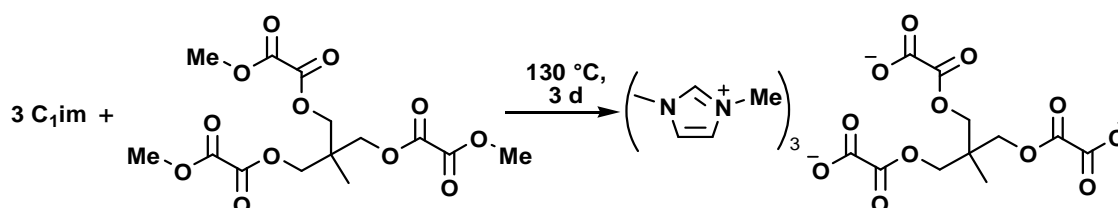


0.03 g (0.14 mmol, 1.00 eq) 1,2-Bis(methoxalyl)ethan, 0.07 g (0.84 mmol, 6.02 eq) 1-Methylimidazol und 2 mL Acetonitril wurden drei Tage bei 130 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Hexan gewaschen und alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Es wurden 0.05 g gelbes Öl erhalten. Die Ionen des Produktes konnten per ESI-MS nachgewiesen werden, eine Reindarstellung gelang jedoch nicht.

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 97.1 (100) $[\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2]^+$,
neg.: m/z (%) = 221.0 (100) $[\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_8]^-$, 227.0 (1) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_8\text{Na}]^-$.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 97.0760 (berechnet für $[\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2]^+$: 97.0760),
neg.: m/z = 219.0149 (berechnet für $[\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_8]^-$: 219.0146),
neg.: m/z = 226.9785 (berechnet für $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_8\text{Na}]^-$: 226.9809).

Versuchte Darstellung von 1,3-Dimethylimidazolium-1,1,1-tris(oxalyl)ethan

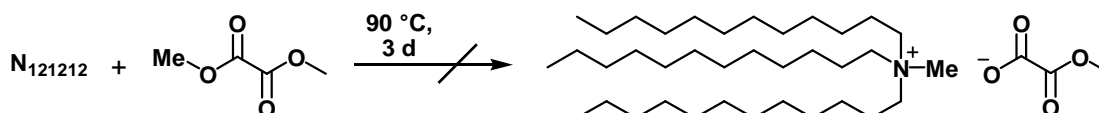


0.39 g (4.81 mmol, 10.0 eq) 1-Methylimidazol, 0.18 g (0.48 mmol, 1.00 eq) 1,1,1-Tris(methoxalyl)-ethan und 2 mL Acetonitril wurden drei Tage bei 130 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Hexan gewaschen und alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Es wurden 0.21 g eines braunen Feststoffs erhalten. Die Ionen des Produktes konnten per ESI-MS nachgewiesen werden, eine Reindarstellung gelang jedoch nicht.

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 97.1 (100) $[\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2]^+$.

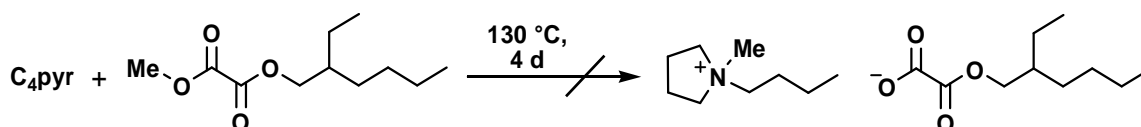
HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 97.0760 (berechnet für $[\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2]^+$: 97.0760).

Versuchte Darstellung von Tridodecyl-methylammonium-methyl-oxalat



1.31 g (2.51 mmol, 1.00 eq) Tridodecylamin wurden mit 0.45 g (3.80 mmol, 1.51 eq) Dimethyloxalat und 2.5 mL Acetonitril für drei Tage auf 90 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Hexan gewaschen und alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Das ^1H -NMR-Spektrum weist Signale auf, die dem Produkt zugeordnet werden können. Im Reaktionsgemisch befinden sich zudem noch größere Mengen der beiden Edukte, welche nicht entfernt werden können.

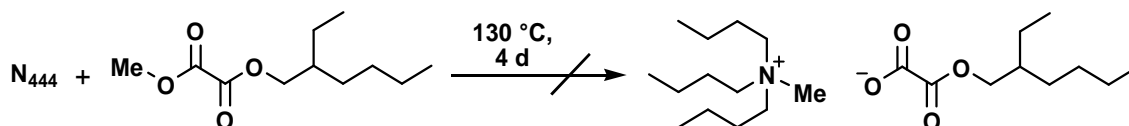
Versuchte Darstellung von Butylmethylpyrrolidinium-(2-ethylhexyl)-oxalat



4.33 g (34.0 mmol, 5.00 eq) Butylmethylpyrrolidin wurden mit 1.47 g (6.80 mmol, 1.00 eq) (2-Ethylhexyl)-oxalat für vier Tage auf 130 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Pentan

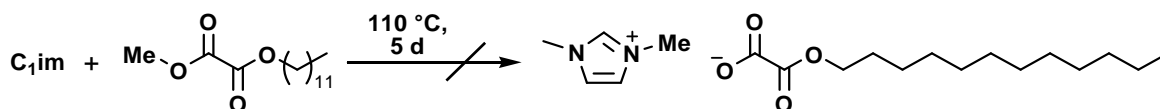
gewaschen und alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Weder durch NMR-Spektren des Reaktionsgemisches noch durch ESI-MS-Analytik konnte das gewünschte Produkt charakterisiert werden.

Versuchte Darstellung von Tributylmethyllammonium-(2-ethylhexyl)-oxalat



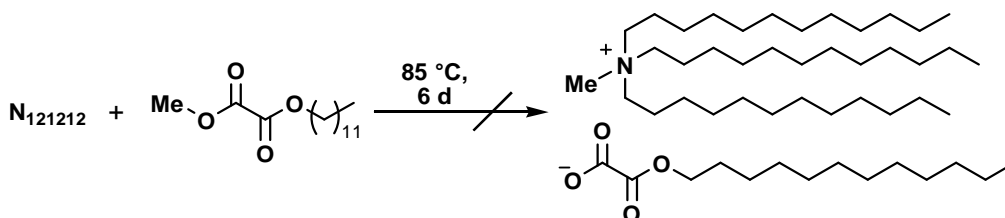
6.81 g (36.7 mmol, 5.00 eq) Tributylamin wurden mit 1.59 g (7.35 mmol, 1.00 eq) (2-Ethylhexyl)-oxalat für vier Tage auf 130 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Pentan gewaschen und alle flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt. Weder durch NMR-Analytik noch durch ESI-MS-Analytik konnte das gewünschte Produkt charakterisiert werden.

Versuchte Darstellung von 1,3-Dimethylimidazolium-dodecyl-oxalat



0.05 g (0.20 mmol, 1.00 eq) Dodecylmethyl-oxalat, 0.03 g (0.40 mmol, 2.01 eq) 1-Methylimidazol und 2 mL Acetonitril wurden fünf Tage bei 110 °C gerührt. Im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum konnten nur die Signale der Edukte beobachtet werden.

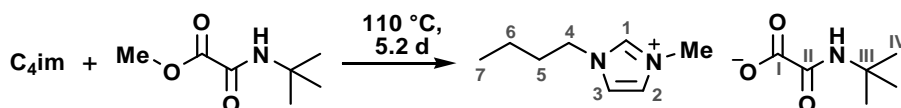
Versuchte Darstellung von Tridodecylmethyllammonium-dodecyl-oxalat



0.14 mL (0.21 mmol, 1.10 eq) Tridodecylamin, 0.05 g (0.20 mmol, 1.00 eq) Dodecylmethyl-oxalat und 2 mL Acetonitril wurden sechs Tage bei 85 °C gerührt. Das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte, dass keine Reaktion stattgefunden hatte.

7.3.7 Methylierungen mit Alkylmethyl-oxamaten

Darstellung von 1-Butylimidazolium-tert-butyl-oxamat



0.48 g (3.84 mmol, 3.00 eq) 1-Butylimidazol wurden mit 0.20 g (1.28 mmol, 1.00 eq) *tert*-Butyl-methyl-oxamat für 5.2 Tage bei 110 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Hexan gewaschen und alle flüchtigen Komponenten im Vakuum (5 h, 100 °C) entfernt. Es wurden 0.22 g (0.79 mmol, 62%) des Produkts als farbloser Feststoff erhalten.

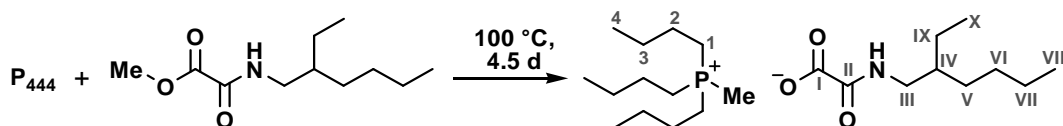
¹H-NMR (MeCN-d³): δ / ppm = 10.37 (s, 1H, H_I), 7.66 (s, 1H, NH), 7.57 - 7.48 (m, 2H, H_{2,3}), 4.23 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.2 Hz, H₄), 3.90 (s, 3H, NMe), 1.84 - 1.72 (m, 2H, H₅), 1.35 - 1.20 (m, 11H, H₆, H_{IV}), 0.80 (t, 3H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, H₇).

¹³C-NMR (MeCN-d³): δ / ppm = 166.1 (C_I), 165.3 (C_{II}), 140.0 (C₁), 124.3, 122.9 (C_{2,3}), 50.4 (C_{III}), 49.7 (C₄), 36.4 (NMe), 32.8 (C₅), 28.8 (C_{IV}), 19.9 (C₆), 13.7 (C₇).

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 139.1 (100) [C₈H₁₅N₂]⁺,
neg.: m/z (%) = 144.4 (100) [C₆H₁₀NO₃]⁻.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: m/z = 139.1229 (berechnet für [C₈H₁₅N₂]⁺: 139.1230),
neg.: m/z = 144.0668 (berechnet für [C₆H₁₀NO₃]⁻: 144.0666).

Darstellung von Tributylmethylphosphonium-(2-ethylhexyl)-oxamat



4.92 g (24.3 mmol, 1.90 eq) Tributylphosphin und 2.75 g (12.8 mmol, 1.00 eq) (2-ethylhexyl)methyl-oxamat wurden 4.5 Tage bei 100 °C gerührt. Alle flüchtigen Verbindungen des Reaktionsgemischs wurden im Vakuum (5 h, 100 °C, 2 · 10⁻² mbar) entfernt. Es wurden 5.22 g (12.5 mmol, 98%) des gelb-braunen Harzes erhalten.

¹H-NMR (MeCN-d³): δ / ppm = 7.71 (s, 1H, NH), 3.09 - 2.96 (m, 2H, H_{III}), 2.34 - 2.16 (m, 6H, H_I), 1.85 (d, 3H, ²J_{PH} = 14.0 Hz, PMe), 1.57 - 1.12 (m, 21H, H_{2,3,IV-VII,IX}), 0.97 - 0.74 (m, 15H, H_{4,VIII,X}).

^{13}C -NMR (MeCN- d^3): δ / ppm = 166.7 (C_I), 164.4 (C_II), 42.4 (C_III), 40.4 (C_IV), 31.8 (C_V), 29.6 (C_IX), 25.0 (C_VI), 24.5 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 16.0 Hz, C_3), 24.0 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 4.5 Hz, C_2), 23.7 (C_VII), 20.2 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 49.4 Hz, C_1), 14.4 (C_VIII), 13.7 (C_4), 11.3 (C_X), 4.1 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 52.1 Hz, **PMe**).

^{31}P -NMR (MeCN- d^3): δ / ppm = 31.91 (s).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2957 (w), 2928 (w), 2872 (w), 1690 (m), 1670 (s), 1638 (s), 1494 (w), 1464 (w), 1351 (m), 1310 (w), 1235 (w), 1191 (w), 1098 (w), 1005 (w), 970 (w), 942 (m), 818 (w), 749 (w), 726 (w).

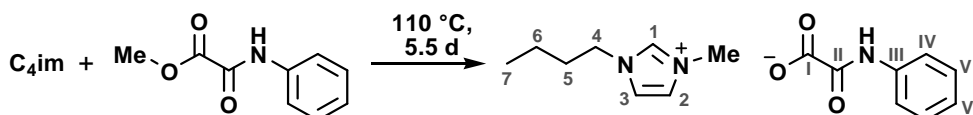
Elementaranalyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{48}\text{NO}_3\text{P}$ (417.61 g/mol)

in %	berechnet	gefunden	
C	66.15	65.46	65.51
H	11.59	12.01	11.75
N	3.36	3.27	3.16

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 217.3 (100) [$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{P}$] $^+$,
neg.: m/z (%) = 200.2 (100) [$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NO}_3$] $^-$, 423.4 (95) [$(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NO}_3)_2\text{Na}$] $^-$.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 217.2077 (berechnet für [$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{P}$] $^+$: 217.2080),
neg.: m/z = 200.1293 (berechnet für [$(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NO}_3)_2\text{Na}$] $^-$: 200.1292).

Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazolium-phenyl-oxamat



0.85 g (6.80 mmol, 2.65 eq) 1-Butylimidazol und 0.46 g (2.57 mmol, 1.00 eq) Phenylmethyl-oxamat wurden 5.5 Tage bei 110 °C gerührt. Alle flüchtigen Verbindungen des Reaktionsgemischs wurden im Vakuum (5 h, 80 °C, $2 \cdot 10^{-5}$ mbar) entfernt. Es wurden 0.21 g (0.70 mmol, 27%) des Produkts als rot-bräunliches Öl erhalten.

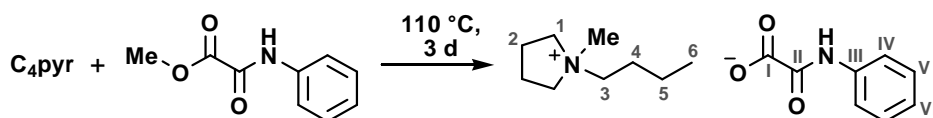
^1H -NMR (MeCN- d^3): δ / ppm = 10.38 (s, 1H, NH), 10.11 (s, 1H, H_1), 7.82 - 7.75 (m, 2H, H_IV), 7.61 - 7.57 (m, 2H, $\text{H}_{2,3}$), 7.31 - 7.20 (m, 2H, H_V), 7.06 - 6.96 (m, 1H, H_VI), 4.18 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, H_4), 3.89 (s, 3H, **NMe**), 1.78 - 1.63 (m, 2H, H_5), 1.38 - 1.12 (m, 2H, H_6), 0.80 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.4 Hz, H_7).

^{13}C -NMR (MeCN- d^3): δ / ppm = 165.0 (C_I), 164.7 (C_II), 140.0 (C_III), 139.3 (C_1), 129.5 (C_IV), 124.4, 124.2 ($\text{C}_{2,3}$), 123.0 (C_VI), 120.3 (C_V), 49.7 (C_4), 36.4 (**NMe**), 32.7 (C_5), 19.9 (C_6), 13.7 (C_7).

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 139.1 (100) [$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2$] $^+$,
neg.: m/z (%) = 164.2 (100) [$\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_3$] $^-$.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: m/z = 139.1228 (berechnet für [$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2$] $^+$: 139.1230),
neg.: m/z = 164.0354 ([$\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_3$] $^-$: 164.0353).

Darstellung von *N*-Butyl-*N*-methylpyrrolidinium-phenyl-oxamat



0.05 g (0.39 mmol, 1.05 eq) *N*-Butylpyrrolidin, 0.07 g (0.37 mmol, 1.00 eq) Phenylmethyl-oxamat und 2 mL Acetonitril wurden drei Tage bei 90 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Hexan gewaschen und alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt. Es wurden 0.11 g (0.36 mmol, 92%) des Produkts als gelblicher Feststoff erhalten.

¹H-NMR (MeCN-*d*³): δ / ppm = 9.99 (s, 1H, NH), 7.72 - 7.65 (m, 2H, H_{IV}), 7.34 - 7.25 (m, 2H, H_V), 7.07 - 6.96 (m, 1H, H_{VI}), 3.48 - 3.37 (m, 4H, H_I), 3.29 - 3.22 (m, 2H, H₃), 2.98 (s, 3H, NMe), 2.19 - 2.09 (m, 4H, H₂), 1.77 - 1.65 (m, 2H, H₄), 1.42 - 1.29 (m, 2H, H₅), 0.95 (t, 3H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, H₆).

¹³C-NMR (MeCN-*d*³): δ / ppm = 165.4 (C_I), 163.9 (C_{II}), 140.1 (C_{III}), 129.6 (C_{IV}), 123.9 (C_{VI}), 119.9 (C_V), 65.0 (C₁), 64.7 (C₃), 48.9 (NMe), 26.2 (C₄), 22.3 (C₂), 20.4 (C₅), 13.8 (C₆).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3207 (w), 2961 (w), 2874 (w), 1741 (s), 1668 (s), 1628 (s), 1587 (s), 1514 (s), 1491 (s), 1469 (s), 1438 (s), 1359 (s), 1300 (s), 1239 (s), 1175 (s), 1079 (w), 1028 (w), 1007 (w), 963 (w), 929 (w), 800 (w), 761 (s), 695 (s), 552 (w), 519 (w), 480 (w), 415 (w).

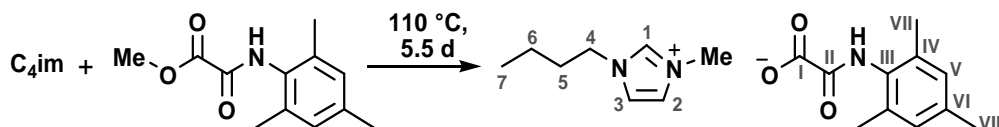
Elementaranalyse: C₁₇H₂₆N₂O₃ (306.40 g/mol)

in %	berechnet	gefunden
C	66.64	66.22
H	8.55	8.68
N	9.14	9.36

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 142.1 (100) [C₉H₂₀N]⁺,
neg.: m/z (%) = 351.0 (100) [(C₈H₆NO₃)₂Na]⁻.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 142.1590 (berechnet für [C₉H₂₀N]⁺: 142.1590),
neg.: m/z = 351.0601 (berechnet für [(C₈H₆NO₃)₂Na]⁻: 351.0599).

Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazolium-(2,4,6-trimethylphenyl)-oxamat



1.06 g (8.53 mmol, 2.82 eq) 1-Butylimidazol und 0.67 g (3.02 mmol, 1.00 eq) (2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-oxamat wurden 6.5 Tage bei 110 °C gerührt. Alle flüchtigen

Verbindungen des Reaktionsgemischs wurden im Vakuum (5 h, 85 °C, $2 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt. Es wurden 0.26 g (0.74 mmol, 24%) des Produkts als gelbes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 10.20 (s, 1H, NH), 9.47 (s, 1H, H_I), 7.56 - 7.52 (m, 2H, H_{2,3}), 6.86 (s, 2H, H_V), 4.16 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, H₄), 3.83 (s, 3H, NMe), 2.22 (s, 3H, H_{VIII}), 2.14 (s, 6H, H_{VII}), 1.80 - 1.66 (m, 2H, H₅), 1.31 - 1.15 (m, 2H, H₆), 0.86 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H₇).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 165.0 (C_I), 164.7 (C_{II}), 139.5 (C₁), 136.8 (C_{III}), 135.9 (C_{IV}), 133.9 (C_{VI}), 129.2 (C_V), 124.4, 123.0 (C_{2,3}), 49.7 (C₄), 36.4 (NMe), 32.8 (C₅), 21.0 (C_{VIII}), 19.9 (C₆), 18.7 (C_{VII}), 13.7 (C₇).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3228 (w), 3075 (w), 2964 (w), 2863 (w), 1665 (m), 1633 (s), 1568 (w), 1491 (s), 1435 (m), 1356 (m), 1307 (w), 1225 (w), 1170 (m), 1091 (w), 1016 (w), 922 (w), 850 (m), 821 (w), 754 (s), 711 (m), 655 (m), 625 (m), 559 (w), 512 (w), 492 (w).

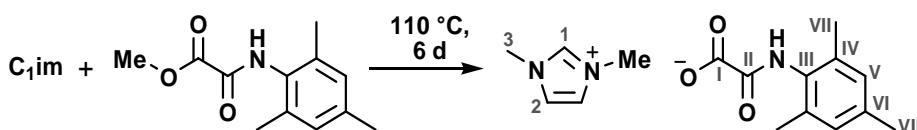
Elementaranalyse: C₁₉H₂₇N₃O₃ (345.43 g/mol)

in %	berechnet	gefunden	
C	66.06	65.54	65.16
H	7.88	7.71	7.923
N	12.16	11.61	11.56

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 139.1 (100) [C₈H₁₅N₂]⁺,
neg.: m/z (%) = 206.2 (100) [C₁₁H₁₂NO₃]⁻.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: m/z = 139.1228 (berechnet für [C₈H₁₅N₂]⁺: 139.1230),
neg.: m/z = 206.0824 (berechnet für [C₁₁H₁₂NO₃]⁻: 206.0823).

Versuch der Darstellung von 1,3-Dimethylimidazolium-(2,4,6-trimethylphenyl)-oxamat



0.09 g (0.41 mmol, 1.00 eq) (2,4,6-trimethylphenyl)methyl-oxamat, 0.17 g (2.05 mmol, 5.00 eq) 1-Methylimidazol und 2 mL Acetonitril wurden drei Tage bei 110 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Hexan gewaschen. Nach Trocknen bei 40 °C am Feinvakuum wurden 0.13 g des Produkts als brauner Feststoff erhalten. Das Produkt enthielt noch ca. 5% 1-Methylimidazol.

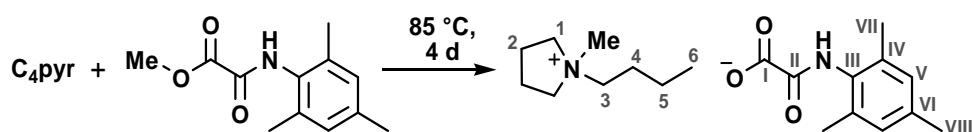
$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 9.46 (s, 1H, H_I), 9.15 (s, 1H, NH), 7.34 - 7.31 (m, 2H, H₂), 6.89 (s, 2H, H_V), 3.85 (s, 6H, H₃, NMe), 2.24 (s, 3H, H_{VIII}), 2.14 (s, 6H, H_{VII}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 165.7 (C_I), 164.3 (C_{II}), 139.4 (C₁), 136.7 (C_{III}), 135.8 (C_{IV}), 134.1 (C_{VI}), 129.2 (C_V), 124.2 (C₂), 36.5 (C₃, NMe), 20.9 (C_{VIII}), 18.6 (C_{VII}).

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 97.0 (100) $[\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2]^+$,
neg.: m/z (%) = 435.2 (4) $[(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{NO}_3)_2\text{Na}]^-$.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 97.0760 (berechnet für $[\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2]^+$: 97.0760),
neg.: m/z = 435.1536 (berechnet für $[(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{NO}_3)_2\text{Na}]^-$: 435.1538).

Versuch der Darstellung von *N*-Butyl-*N*-methylpyrrolidinium-(2,4,6-trimethylphenyl)-oxamat



0.08 g (0.60 mmol, 1.05 eq) *N*-Butylpyrrolidin, 0.13 g (0.57 mmol, 1.00 eq) (2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-oxamat und 2 mL Acetonitril wurden vier Tage bei 85 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Hexan gewaschen und alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt. Es wurden 0.14 g des verunreinigten Produkts als gelbe, ölige Flüssigkeit erhalten. Bei der Verunreinigung handelt es sich laut ^1H -NMR-Spektrum um (2,4,6-trimethylphenyl)methyl-oxamat.

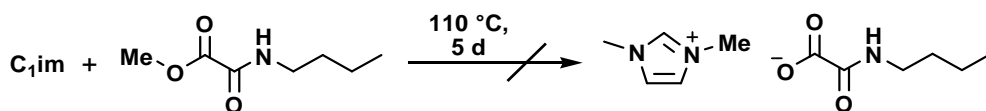
^1H -NMR (MeCN- d_3): δ / ppm = 9.09 (s, 1H, NH), 6.88 (s, 2H, H_V), 3.45 - 3.37 (m, 4H, H_1), 3.29 - 3.21 (m, 2H, H_3), 2.93 (s, 3H, NMe), 2.24 (s, 3H, H_{VIII}), 2.13 - 2.07 (m, 10H, H_2 , H_{VII}), 1.75 - 1.61 (m, 2H, H_4), 1.41 - 1.27 (m, 2H, H_5), 0.95 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_6).

^{13}C -NMR (MeCN- d_3): δ / ppm = 165.6 (C_I), 164.2 (C_{II}), 136.6 (C_{III}), 135.8 (C_{IV}), 134.2 (C_{VI}), 129.3 (C_V), 65.1 (C_1), 64.8 (C_3), 49.0 (NMe), 26.2 (C_4), 22.3 (C_2), 21.0 (C_{VIII}), 20.4 (C_5), 18.7 (C_{VII}), 13.8 (C_6).

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 142.1 (100) $[\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}]^+$,
neg.: m/z (%) = 206.0 (100) $[\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{NO}_3]^-$.

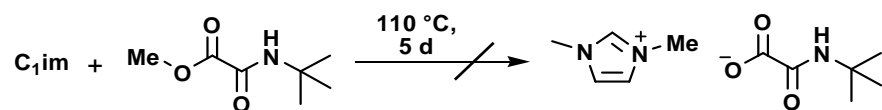
HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 142.1590 (berechnet für $[\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}]^+$: 142.1590),
neg.: m/z = 206.0824 (berechnet für $[\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{NO}_3]^-$: 206.0823).

Versuch der Darstellung von 1,3-Dimethylimidazolium-butyl-oxamat



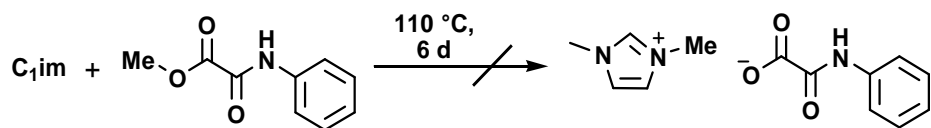
0.26 g (1.50 mmol, 1.00 eq) Butylmethyl-oxamat, 0.25 g (3.00 mmol, 2.00 eq) 1-Methylimidazol und 2 mL Acetonitril wurden fünf Tage bei 110 °C gerührt. Die Analytik zeigte, dass keine Reaktion stattgefunden hat.

Versuch der Darstellung von 1,3-Dimethylimidazolium-*tert*-butyl-oxamat



0.08 g (1.04 mmol, 2.00 eq) 1-Methylimidazol, 0.08 g (0.52 mmol, 9.59 eq) *tert*-Butylmethyl-oxamat und 2 mL Acetonitril wurden fünf Tage bei 110 °C gerührt. Das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte, dass nur Edukte vorhanden waren. Es hatte keine Reaktion stattgefunden.

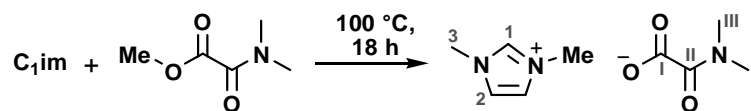
Versuch der Darstellung von 1,3-Dimethylimidazolium-phenyl-oxamat



0.08 g (0.95 mmol, 1.00 eq) 1-Methylimidazol, 0.03 g (0.19 mmol, 5.00 eq) Phenylmethyl-oxamat und 2 mL Acetonitril wurden sechs Tage bei 110 °C gerührt. Das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte nur die Signale der Edukte. Es hat keine Reaktion stattgefunden.

7.3.8 Methylierungen mit *N*-Dialkyl-*O*-methyl-oxamaten

Darstellung von 1,3-Dimethylimidazolium-dimethyl-oxamat



5.49 g (41.9 mmol, 1.00 eq) Trimethyl-oxamat und 10.4 g (126 mmol, 3.01 eq) 1-Methylimidazol wurden für 18 Stunden auf 100 °C erhitzt. Alle flüchtigen Verbindungen des Reaktionsgemischs wurden im Vakuum (1.5 h, 100 °C, $2 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt. Es wurden 8.47 g (39.7 mmol, 95%) des Produkts als gelbes Öl erhalten.

Schmelzpunkt: 59.4 °C

^1H -NMR (MeCN- d^3): δ / ppm = 9.72 (s, 1H, H_1), 7.62 (s, 2H, H_2), 3.84 (s, 6H, H_3 , NMe), 2.88, 2.70 (s, 3H, H_{III}).

^{13}C -NMR (MeCN- d^3): δ / ppm = 172.6 (C_I), 169.6 (C_{II}), 139.4 (C_I), 124.4 (C_2), 37.2, 32.6 (C_{III}), 36.4 (C_3 , NMe).

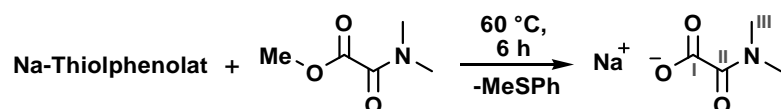
Elementaranalyse: $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$ (213.23 g/mol)

in %	berechnet	gefunden
C	50.69	50.59
H	7.09	7.21
N	19.71	20.15

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 97.1 (100) [$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2$] $^+$,
neg.: m/z (%) = 116.1 (30) [$\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_3$] $^-$.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 97.0760 (berechnet für [$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2$] $^+$: 97.0760),
neg.: m/z = 116.0354 (berechnet für [$\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_3$] $^-$: 116.0353).

Darstellung von Natrium-dimethyl-oxamat

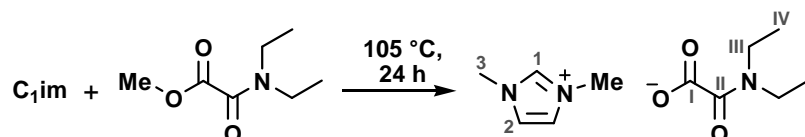


8.48 g (64.2 mmol, 1.00 eq) Natriumthiophenolat wurden in 60 mL Tetrahydrofuran gelöst und unter Eiskühlung langsam mit einer Lösung von 10.7 g (81.3 mmol, 1.31 eq) Trimethyl-oxamat in 60 mL Tetrahydrofuran versetzt. Das grünliche Reaktionsgemisch wurde langsam auf 60 °C erhitzt wobei sich das Reaktionsgemisch entfärbte. Nach sechs Tagen wurde der Feststoff abfiltriert und mehrfach mit Isopropanol heiß extrahiert. Alle flüchtigen Verbindungen des Reaktionsgemischs wurden im Vakuum (2 h, 85 °C, $2 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt. Es wurden 2.32 g (16.7 mmol, 21%) Natrium-dimethyl-oxamat als farbloser Feststoff erhalten.

^1H -NMR (D_2O): δ / ppm = 2.99, 2.89 (s, 6H, H_3).

^{13}C -NMR (D_2O): δ / ppm = 130.6 (C_I), 123.4 (C_{II}), 37.1, 33.0 (C_{III}).

Darstellung von 1,3-Dimethylimidazolium-diethyl-oxamat



3.51 g (22.0 mmol, 1.00 eq) Diethylmethyl-oxamat und 6.38 g (77.7 mmol, 3.50 eq) 1-Methylimidazol wurden für einen Tag auf 105 °C erhitzt. Alle flüchtigen Verbindungen des Reaktionsgemischs wurde im Vakuum (4 h, 100 °C, $2 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt. Es wurden 4.98 g (20.6 mmol, 94%) des Produkts als braunes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 9.80 (s, 1H, H_1), 7.69 (s, 2H, H_2), 3.84 (s, 6H, H_3 , NMe), 3.25, 3.17 (q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, H_{III}), 1.04, 0.93 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, H_{IV}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 172.2 (C_1), 169.9 (C_{II}), 139.4 (C_1), 124.5 (C_2), 42.5, 37.7 (C_{III}), 36.3 (C_3 , NMe), 14.9, 13.4 (C_{IV}).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3071 (w), 2980 (w), 2882 (w), 2871 (w) 1617 (m), 1590 (s), 1570 (s), 1482 (w), 1424 (w), 1363 (m), 1315 (w), 1295 (w), 1260 (s), 1223 (w), 1180 (w), 1140 (m), 1100 (w), 1088 (w), 1072 (w), 1017 (w), 946 (w), 888 (w), 830 (m), 811 (w), 786 (m), 747 (w), 631 (w), 611 (m).

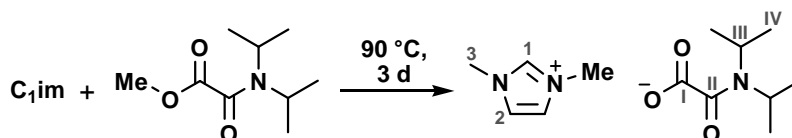
Elementaranalyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$ (241.29 g/mol)

in %	berechnet	gefunden
C	54.76	54.73
H	7.94	7.93
N	17.41	17.84

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 97.0 (100) [$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2$] $^+$,
neg.: m/z (%) = 144.2 (100) [$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_3$] $^-$.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 97.0761 (berechnet für [$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2$] $^+$: 97.0760),
neg.: m/z = 144.0666 (berechnet für [$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_3$] $^-$: 144.0666).

Darstellung von 1,3-Dimethylimidazolium-di-iso-propyl-oxamat



1.91 g (23.3 mmol, 2.50 eq) 1-Methylimidazol, 1.75 g (9.33 mmol, 1.00 eq) Di-iso-propylmethyl-oxamat und 2 mL Acetonitril wurden drei Tage bei 90 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit einem Hexan-Diethylether-Gemisch (5:1) gewaschen und bei 40 °C alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt. Es wurden 2.26 g (8.39 mmol, 90%) des Produkts als bräunlicher Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: >100 °C

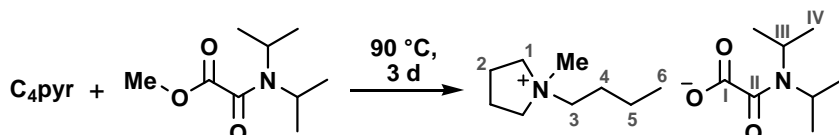
$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 9.62 (s, 1H, H_1), 7.41 (m, 2H, H_2), 4.08 - 3.98 (m, 1H, H_{III}), 3.87 (s, 6H, H_3 , NMe), 3.43 - 3.32 (m, 1H, H_{III}), 1.34 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, H_{IV}), 1.12 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, H_{IV}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 173.1 (C_1), 170.2 (C_{II}), 139.4 (C_1), 124.3 (C_2), 50.1, 44.7 (C_{III}), 36.5 (C_3 , NMe), 21.1, 21.0 (C_{IV}).

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 97.1 (12) [$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2$] $^+$,
neg.: m/z (%) = 172.1 (21) [$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NO}_3$] $^-$, 367.2 (100) [$(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NO}_3)_2\text{Na}$] $^-$.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: $m/z = 97.0761$ (berechnet für $[\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2]^+$: 97.0760),
 neg.: $m/z = 172.0980$ (berechnet für $[\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NO}_3]^-$: 172.0979),
 neg.: $m/z = 367.1854$ (berechnet für $[(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NO}_3)_2\text{Na}]^-$: 367.1851).

Darstellung von N-Butyl-N-methylpyrrolidinium-di-iso-propyl-oxamat



1.39 g (7.42 mmol, 1.00 eq) Di-iso-propylmethyl-oxamat, 2.36 g (18.6 mmol, 2.50 eq) *N*-Butylpyrrolidin und 2 mL Acetonitril wurden drei Tage bei 90 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit einem Hexan-Diethylether-Gemisch (5:1) gewaschen und alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt. Es wurden 1.96 g (6.23 mmol, 84%) des Produkts als fahl gelber Feststoff erhalten. Der Schmelzpunkt des Produktes liegt über 100 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 4.05 - 3.96 (m, 1H, H_{III}), 3.56 - 3.43 (m, 4H, H_1), 3.42 - 3.26 (m, 3H, H_3 , H_{III}), 2.98 (s, 3H, NMe), 2.21 - 2.05 (m, 4H, H_2), 1.79 - 1.62 (m, 2H, H_4), 1.45 - 1.27 (m, 8H, H_5 , H_{IV}), 1.35, 1.11 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, H_{IV}), 0.95 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 173.1 (C_1), 169.8 (C_{II}), 65.0 (C_1), 64.6 (C_3), 50.0, 44.6 (C_{III}), 48.9 (NMe), 26.3 (C_4), 22.3 (C_2), 21.2, 21.0 (C_{IV}), 20.4 (C_5), 13.8 (C_6).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2955 (m), 2848 (m), 1707 (m), 1624 (s), 1559 (w), 1463 (w), 1398 (w), 1374 (w), 1181 (s), 960 (w), 881 (w), 767 (w), 746 (w), 735 (w), 660 (w), 632 (w), 614 (w), 449 (w), 425 (w).

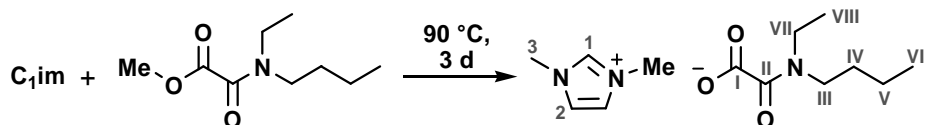
Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_3$ (314.46 g/mol)

in %	berechnet	gefunden
C	64.93	64.93
H	10.90	10.96
N	8.91	9.04

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 142.1 (100) $[\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}]^+$,
 neg.: m/z (%) = 172 (24) $[\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NO}_3]^-$, 367.2 (100) $[(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NO}_3)_2\text{Na}]^-$.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: $m/z = 142.1590$ (berechnet für $[\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}]^+$: 142.1590),
 neg.: $m/z = 172.0980$ (berechnet für $[\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NO}_3]^-$: 172.0979),
 neg.: $m/z = 367.1854$ (berechnet für $[(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NO}_3)_2\text{Na}]^-$: 367.1851).

Darstellung von 1,3-Dimethylimidazolium-butylethyl-oxamat



1.50 g (8.00 mmol, 1.00 eq) (Ethylbutyl)methyl-oxamat, 1.64 g (20.0 mmol, 2.50 eq) 1-Methylimidazol und 1 mL Acetonitril wurden drei Tage bei 90 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit einem Hexan-Diethylether-Gemisch (5:1) gewaschen und alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt. Es wurden 2.02 g (7.50 mmol, 94%) des Produkts als gelbliches Öl erhalten.

¹H-NMR (MeCN-d³): δ / ppm = 9.76 (s, 1H, H_I), 7.55 - 7.53 (m, 2H, H₂), 3.87 (s, 6H, H₃, NMe), 3.34 - 3.14 (m, 4H, H_{III,VII}), 1.58 - 1.35 (m, 2H, H_{IV}), 1.30 - 1.15 (m, 2H, H_V), 1.09, 1.00 (t, 3H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, H_{VIII}), 0.92 - 0.79 (m, 3H, H_{VI}).

¹³C-NMR (MeCN-d³): δ / ppm = 172.5, 172.3 (C_I), 189.9, 169.8 (C_{II}), 139.5 (C₁), 124.4 (C₂), 47.8, 42.7, 42.5, 38.2 (C_{III,VII}), 36.4 (C₃, NMe), 31.9, 30.6 (C_{IV}), 20.9, 20.7 (C_V), 14.7, 14.2 (C_{VIII}), 14.1, 13.2 (C_{VI}).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2957 (w), 2932 (w), 2871 (w) 1600 (s), 1572 (s), 1458 (m), 1429 (m), 1364 (m), 1313 (w), 1277 (w), 1247 (m), 1207 (w), 1176 (m), 1138 (m), 830 (w), 784 (m), 693 (w), 655 (w), 625 (m), 421 (w).

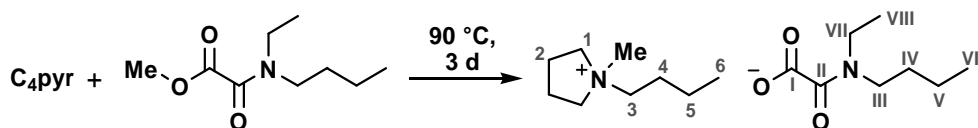
Elementaranalyse: C₁₃H₂₃N₃O₃ (269.34 g/mol)

in %	berechnet	gefunden
C	57.97	56.07
H	8.61	8.67
N	15.60	15.13

ESI-MS (MeOH): pos.: m/z (%) = 97.1 (100) [C₅H₉N₂]⁺,
neg.: m/z (%) = 172.1 (21) [C₈H₁₄NO₃]⁻, 367.1 (100) [(C₈H₁₄NO₃)₂Na]⁻.

HR-ESI-MS (MeOH): pos.: m/z = 97.0761 (berechnet für [C₅H₉N₂]⁺: 97.0760),
neg.: m/z = 172.0980 (berechnet für [C₈H₁₄NO₃]⁻: 172.0979),
neg.: m/z = 367.1853 (berechnet für [(C₈H₁₄NO₃)₂Na]⁻: 367.1851).

Darstellung von N-Butyl-N-methylpyrrolidinium-butylethyl-oxamat



2.60 g (20.4 mmol, 2.50 eq) N-Butylpyrrolidin, 1.53 g (8.16 mmol, 1.00 eq) (Butylethyl)methyl-oxamat und 1 mL Acetonitril wurden drei Tage bei 90 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit

einem Hexan-Diethylether-Gemisch (5:1) gewaschen und alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum entfernt. Es wurden 2.36 g (7.50 mmol, 92%) des Produkts als brauner Feststoff erhalten. Der Schmelzpunkt liegt unter 100 °C.

¹H-NMR (MeCN-d³): δ / ppm = 3.57 - 3.43 (m, 4H, H₁), 3.37 - 3.10 (m, 6H, H₃, H_{III,VII}), 2.98 (s, 3H, NMe), 2.28 - 1.98 (m, 4H, H₂), 1.76 - 1.65 (m, 2H, H₄), 1.60 - 1.15 (m, 6H, H₅, H_{IV,V}), 1.14 - 0.85 (m, 9H, H₆, H_{VI,VIII}).

¹³C-NMR (MeCN-d³): δ / ppm = 172.4, 172.3 (C_I), 169.6, 169.4 (C_{II}), 64.9 (C₁), 64.6 (C₃), 48.8 (NMe), 47.8, 42.7, 42.4, 38.1 (C_{III,VII}), 31.9, 30.6 (C_{IV}), 26.2 (C₄), 22.2 (C₂), 20.9, 20.8 (C_V), 20.4 (C₅), 14.7, 14.2 (C_{VI,VIII}), 13.8 (C_{VI}), 13.2 (C₆).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2958 (m), 2932 (m), 2873 (w), 1607 (s), 1459 (m), 1427 (m), 1362 (m), 1312 (w), 1245 (m), 1208 (m), 1135 (m), 1075 (w), 1008 (w), 964 (w), 933 (w), 830 (w), 783 (m), 741 (m), 692 (w), 654 (w), 515 (w), 444 (w).

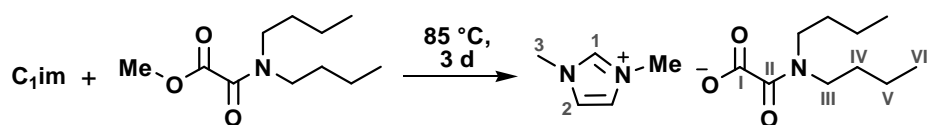
Elementaranalyse: C₁₃H₂₃N₃O₃ (314.46 g/mol)

in %	berechnet	gefunden
C	64.93	64.51
H	10.90	11.11
N	8.91	9.13

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 142.2 (100) [C₉H₂₀N]⁺,
neg.: m/z (%) = 172.1 (100) [C₈H₁₄NO₃]⁻.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: m/z = 142.1590 (berechnet für [C₉H₂₀N]⁺: 142.1590),
neg.: m/z = 172.0981 (berechnet für [C₈H₁₄NO₃]⁻: 172.0979).

Darstellung von 1,3-Dimethylimidazolium-dibutyl-oxamat



0.41 g (4.93 mmol, 3.70 eq) 1-Methylimidazol, 0.29 g (1.32 mmol, 1.00 eq) Dibutylmethyl-oxamat und 0.25 mL Acetonitril wurden drei Tage auf 85 °C erhitzt. Das erhaltene braune Öl wurde zweimal mit Pentan gewaschen und alle flüchtigen Komponenten im Feinvakuum (5 h, 65 °C) entfernt. Es wurden 0.31 g (1.05 mmol, 79%) des leicht rötlichen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (MeCN-d³): δ / ppm = 9.81 (s, 1H, H₁), 7.55 (s, 2H, H₂), 3.87 (s, 6H, H₃, NMe), 3.29 - 3.13 (m, 4H, H_{III}), 1.59 - 1.35 (m, 4H, H_{IV}), 1.32 - 1.13 (m, 4H, H_V), 0.91 - 0.81 (m, 6H, H_{VI}).

¹³C-NMR (MeCN-d³): δ / ppm = 172.6 (C_I), 169.9 (C_{II}), 139.6 (C₁), 124.4 (C₂), 48.0, 43.0 (C_{III}), 36.4 (NMe), 31.8, 30.5 (C_{IV}), 20.9, 20.7 (C_V), 14.2, 14.2 (C_{VI}).

IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3060 \text{ (w)}, 2956 \text{ (m)}, 2929 \text{ (m)}, 2870 \text{ (w)}, 1604 \text{ (s)}, 1578 \text{ (s)}, 1454 \text{ (m)}, 1427 \text{ (m)}, 1372 \text{ (m)}, 1290 \text{ (w)}, 1263 \text{ (w)}, 1211 \text{ (m)}, 1184 \text{ (m)}, 1136 \text{ (m)}, 1112 \text{ (w)}, 1018 \text{ (w)}, 924 \text{ (w)}, 864 \text{ (w)}, 832 \text{ (w)}, 808 \text{ (w)}, 789 \text{ (w)}, 766 \text{ (w)}, 731 \text{ (m)}, 693 \text{ (w)}, 652 \text{ (w)}, 625 \text{ (m)}, 544 \text{ (w)}, 422 \text{ (w)}.$

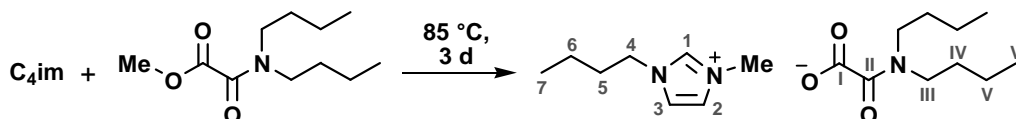
Elementaranalyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3$ (297.39 g/mol)

in %	berechnet	gefunden
C	60.58	60.50
H	9.15	9.19
N	14.13	14.48

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 97.1 (100) $[\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2]^+$,
neg.: m/z (%) = 200.2 (100) $[\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NO}_3]^-$.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: m/z = 97.0760 (berechnet für $[\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2]^+$: 97.0760),
neg.: m/z = 200.1291 (berechnet für $[\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NO}_3]^-$: 200.1292).

Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazolium-dibutyl-oxamat



0.53 g (4.29 mmol, 2.00 eq) 1-Butylimidazol, 0.45 g (2.11 mmol, 1.00 eq) Dibutylmethyl-oxamat und 0.25 mL Acetonitril wurden drei Tage auf 85 °C erhitzt. Alle flüchtigen Verbindungen des hellbraunen Reaktionsgemischs wurden im Vakuum (6 h, 90 °C) entfernt. Es wurden 0.59 g (1.75 mmol, 83%) des leicht bräunlichen Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 10.01 (s, 1H, H_1), 7.69 - 7.61 (m, 2H, $\text{H}_{2,3}$), 4.21 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, H_4), 3.88 (s, 3H, NMe), 3.75 - 3.13 (m, 4H, H_{III}), 1.83 - 1.71 (m, 2H, H_5), 1.58 - 1.34 (m, 4H, H_{IV}), 1.32 - 1.13 (m, 6H, H_6 , H_V), 0.91 - 0.78 (m, 9H, H_7 , H_{VI}).

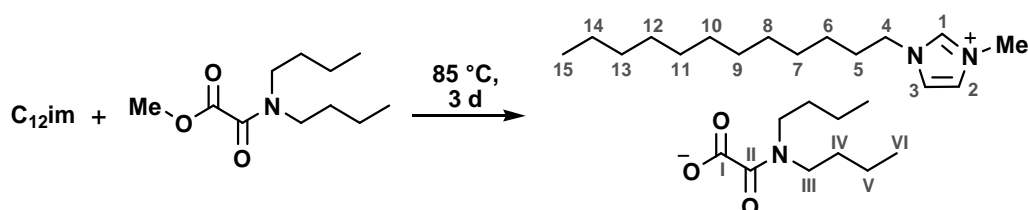
$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 172.5 (C_I), 169.8 (C_{II}), 139.2 (C_1), 124.5, 123.2 ($\text{C}_{2,3}$), 49.7 (C_4), 48.0, 43.0 (C_{III}), 36.4 (NMe), 32.8 (C_5), 31.8, 30.5 (C_{IV}), 20.9, 20.7 (C_V), 19.9 (C_6), 14.2, 14.2 (C_{VI}), 13.7 (C_7).

IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2956 \text{ (m)}, 2931 \text{ (m)}, 2871 \text{ (w)}, 1602 \text{ (s)}, 1569 \text{ (m)}, 1458 \text{ (m)}, 1428 \text{ (m)}, 1363 \text{ (m)}, 1286 \text{ (w)}, 1253 \text{ (w)}, 1213 \text{ (m)}, 1173 \text{ (m)}, 1140 \text{ (m)}, 1113 \text{ (w)}, 1018 \text{ (w)}, 923 \text{ (w)}, 834 \text{ (w)}, 733 \text{ (m)}, 694 \text{ (w)}, 655 \text{ (w)}, 627 \text{ (w)}, 539 \text{ (w)}.$

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 139.2 (100) $[\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2]^+$,
neg.: m/z (%) = 200.1 (100) $[\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NO}_3]^-$.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: m/z = 139.1228 (berechnet für $[\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2]^+$: 139.1230),
neg.: m/z = 200.1291 (berechnet für $[\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NO}_3]^-$: 200.1292).

Darstellung von 1-Dodecyl-3-methylimidazolium-dibutyl-oxamat



0.87 g (3.69 mmol, 1.22 eq) 1-Dodecylimidazol, 0.65 g (3.02 mmol, 1.00 eq) Dibutylmethyl-oxamat und 0.25 mL Acetonitril wurden drei Tage auf 85 °C erhitzt. Alle flüchtigen Verbindungen des Reaktionsgemischs wurden im Vakuum (5 h, 85 °C, $2 \cdot 10^{-5}$ mbar) entfernt. Es wurden 0.19 g (0.42 mmol, 14%) des leicht bräunlichen Öls erhalten. Das Produkt ist sowohl in Acetonitril als auch Pentan vollständig löslich.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 9.99 (s, 1H, H_1), 7.63 - 7.54 (m, 2H, $\text{H}_{2,3}$), 4.20 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_4), 3.89 (s, 3H, NMe), 3.28 - 3.14 (m, 4H, H_{III}), 1.87 - 1.72 (m, 2H, H_5), 1.59 - 1.36 (m, 4H, H_{IV}), 1.33 - 1.11 (m, 22H, H_{6-14} , H_V), 0.91 - 0.79 (m, 9H, H_{15} , H_{VI}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 172.6 (C_I), 169.8 (C_{II}), 139.2 (C_1), 124.4, 123.1 ($\text{C}_{2,3}$), 50.1 (C_4), 48.0, 43.0 (C_{III}), 36.4 (NMe), 32.6 (C_5), 31.8, 30.5 (C_{IV}), 30.8 (C_6), 30.3 ($\text{C}_{7,8}$), 30.2 (C_9), 30.2 (C_{10}), 30.0 (C_{11}), 29.7 (C_{12}), 26.8 (C_{13}), 23.3 (C_{14}), 20.9, 20.8 (C_V), 14.4 (C_{15}), 14.2 (C_{VI}).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2956 (m), 2923 (s), 2854 (m), 1605 (s), 1569 (m), 1457 (m), 1428 (w), 1363 (m), 1286 (w), 1254 (w), 1213 (m), 1174 (w), 1140 (w), 1113 (w), 1018 (w), 923 (w), 835 (w), 732 (w), 695 (w), 656 (w), 626 (m), 547 (w).

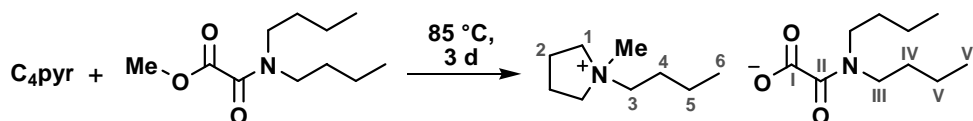
Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_3$ (451.69 g/mol)

in %	berechnet	gefunden	
C	69.14	69.31	65.53
H	10.93	11.11	10.59
N	9.30	11.36	10.79

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 251.3 (100) [$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_2$] $^+$,
neg.: m/z (%) = 200.2 (100) [$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NO}_3$] $^-$.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: m/z = 251.2479 (berechnet für [$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_2$] $^+$: 251.2482),
neg.: m/z = 200.1292 (berechnet für [$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NO}_3$] $^-$: 200.1292).

Darstellung von *N*-Butyl-*N*-methylpyrrolidinium-dibutyl-oxamat



0.62 g (4.84 mmol, 2.00 eq) *N*-Butylpyrrolidin, 0.52 g (2.42 mmol, 1.00 eq) Dibutylmethyl-oxamat und 0.25 mL Acetonitril wurden drei Tage auf 85 °C erhitzt. Das erhaltene Öl wurde zweimal mit Pentan gewaschen. Alle flüchtigen Verbindungen des Reaktionsgemischs wurden fünf Stunden im Vakuum entfernt. Es wurden 0.74 g (2.15 mmol, 89%) des leicht gelblichen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (MeCN-*d*³): δ / ppm = 3.61 - 3.47 (m, 4H, H₁), 3.45 - 3.35 (m, 2H, H₃), 3.23 - 3.10 (m, 4H, H_{III}), 3.02 (s, 3H, NMe), 2.20 - 2.01 (m, 4H, H₂), 1.74 - 1.60 (m, 2H, H₄), 1.56 - 1.12 (m, 10H, H₅, H_{IV,V}), 0.95 - 0.80 (m, 9H, H₆, H_{VI}).

¹³C-NMR (MeCN-*d*³): δ / ppm = 172.8 (C_I), 169.4 (C_{II}), 64.7 (C₁), 64.2 (C₃), 48.6 (NMe), 48.0, 42.9 (C_{III}), 31.8, 30.5 (C_{IV}), 26.3 (C₄), 22.2 (C₂), 20.9, 20.8 (C_V), 20.4 (C₅), 14.2 (C_{VI}), 13.9 (C₆).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2957 (m), 2931 (m), 2872 (w), 1608 (s), 1456 (m), 1426 (m), 1361 (m), 1283 (w), 1263 (w), 1211 (m), 1137 (m), 1113 (w), 1063 (w), 1009 (w), 965 (w), 927 (w), 834 (w), 768 (m), 731 (w), 694 (w), 655 (w), 542 (w), 448 (w).

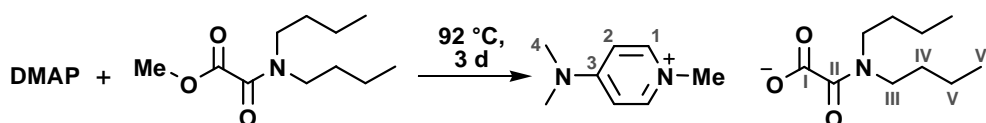
Elementaranalyse: C₁₉H₃₈N₂O₃ (342.52 g/mol)

in %	berechnet	gefunden	
C	66.63	65.27	66.26
H	11.18	10.93	11.22
N	8.18	12.41	12.64

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 142.2 (100) [C₉H₂₀N]⁺,
neg.: m/z (%) = 200.1 (100) [C₁₀H₁₈NO₃]⁻.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: m/z = 142.1589 (berechnet für [C₉H₂₀N]⁺: 142.1590),
neg.: m/z = 200.1290 (berechnet für [C₁₀H₁₈NO₃]⁻: 200.1292).

Darstellung von *N,N,N'*-Trimethylaminopyridinium-dibutyl-oxamat



0.26 g (2.14 mmol, 1.00 eq) *N,N*-Dimethylaminopyridin und 1.52 g (7.05 mmol, 3.29 eq) Dibutylmethyl-oxamat wurden drei Tage auf 92 °C erhitzt. Überschüssiges Edukt wurde im Vakuum (5 h,

110 °C, $2 \cdot 10^{-5}$ mbar) entfernt. Es wurden 0.71 g (2.11 mmol, 99%) des leicht gelblichen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 8.39 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, H_2), 6.91 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, H_1), 3.93 (s, 3H, NMe), 3.23 - 3.11 (m, 4H, H_{III}), 3.10 (s, 6H, H_4), 1.54 - 1.30 (m, 4H, H_{IV}), 1.25 - 1.08 (m, 4H, H_{V}), 0.85 - 0.73 (m, 6H, H_{VI}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 172.8 (C_1), 169.6 (C_{II}), 156.9 (C_3), 144.3 (C_2), 108.4 (C_1), 47.9, 42.8 (C_{III}), 44.8 (NMe), 40.3 (C_4), 31.7, 30.4 (C_{IV}), 20.8, 20.7 (C_{V}), 14.2 (C_{VI}).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3021 (w), 2957 (w), 2928 (w), 2861 (w), 1651 (m), 1603 (s), 1559 (m), 1503 (w), 1451 (m), 1427 (m), 1395 (m), 1358 (m), 1311 (w), 1282 (m), 1253 (w), 1210 (m), 1176 (m), 1139 (m), 1112 (m), 1081 (w), 1035 (w), 943 (w), 926 (w), 903 (w), 849 (w), 834 (m), 819 (w), 787 (w), 746 (w), 735 (w), 692 (w), 529 (w), 509 (w).

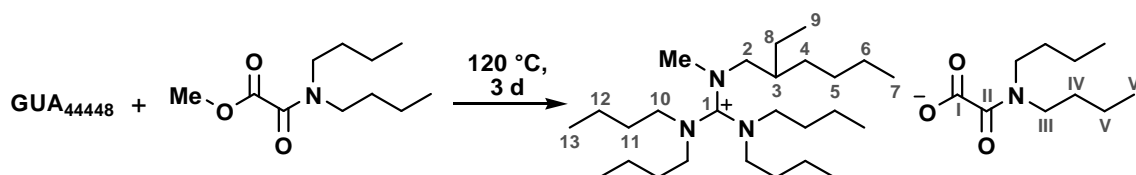
Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_3$ (337.46 g/mol)

in %	berechnet	gefunden		
C	64.07	64.12	63.92	63.85
H	9.26	9.38	9.12	9.34
N	12.45	12.75	12.93	12.60

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 137.1 (100) [$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_2$] $^+$,
neg.: m/z (%) = 200.3 (100) [$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NO}_3$] $^-$.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: m/z = 137.1073 (berechnet für [$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_2$] $^+$: 137.1073),
neg.: m/z = 200.1293 (berechnet für [$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NO}_3$] $^-$: 200.1292).

Darstellung von N,N,N',N'-Tetrabutyl-N''-(2-ethylhexyl)-N''-methylguanidinium-dibutyl-oxamat



1.69 g (7.85 mmol, 1.00 eq) Dibutylmethyl-oxamat und 9,32 g (23.6 mmol, 3.00 eq) *N,N,N',N'*-Tetrabutyl-*N''*-(2-ethylhexyl)-guanidin wurden drei Tage auf 120 °C erhitzt. Alle flüchtigen Verbindungen des goldgelben Reaktionsgemischs wurden im Vakuum (6 h, 95 °C, $2 \cdot 10^{-5}$ mbar) entfernt. Es wurden 4.36 g (7.14 mmol, 79%) des bernsteinfarbenen Produkts als Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 3.34 - 2.78 (m, 15H, NMe, $\text{H}_{2,10}$, H_{III}), 1.79 - 0.74 (m, 57H, $\text{H}_{3-9,11-13}$, $\text{H}_{\text{IV-VI}}$).

^{13}C -NMR (MeCN- d^3): δ / ppm = 173.0 (C_I), 169.0 (C_{II}), 165.2 (C_1), 57.6, 57.4 (C_2), 50.4, 50.0, 49.9, 49.8, 49.7 (C_{10}), 47.9, 42.8 (C_{III}), 39.3, 39.3 (NMe), 37.5, 37.2 (C_3), 31.8, 31.0 (C_8), 31.8, 30.6 (C_{IV}), 30.3, 30.3, 30.2, 30.2, 30.1 (C_{11}), 29.4, 28.9 (C_4), 24.6, 24.5, 23.9, 23.6 ($C_{5,6}$), 21.0, 20.8, 20.7, 20.5 (C_{12} , C_V), 14.4, 14.3, 14.0, 14.0, 13.9 ($C_{7,13}$, C_{VI}), 11.2, 10.5 (C_9).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2956 (m), 2929 (m), 2871 (w), 1612 (s), 1560 (m), 1455 (m), 1420 (m), 1375 (w), 1357 (w), 1317 (w), 1281 (w), 1254 (w), 1233 (w), 1214 (w), 1175 (w), 1138 (w), 1110 (w), 1054 (w), 1017 (w), 936 (w), 898 (w), 830 (w), 787 (w), 745 (w), 695 (w).

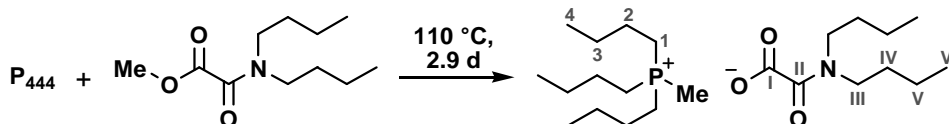
Elementaranalyse: $\text{C}_{36}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_3$ (611.00 g/mol)

in %	berechnet	gefunden	
C	70.77	70.52	70.38
H	12.21	12.31	12.36
N	9.17	9.52	9.27

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 410.6 (100) [$\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}_3$] $^+$,
neg.: m/z (%) = 200.2 (100) [$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NO}_3$] $^-$.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: m/z = 410.4466 (berechnet für [$\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}_3$] $^+$: 410.4469),
neg.: m/z = 200.1292 (berechnet für [$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NO}_3$] $^-$: 200.1292).

Darstellung von Tributylmethylphosphonium-dibutyl-oxamat



1.74 g (8.06 mmol, 1.00 eq) Dibutylmethyl-oxamat und 8.20 g (40.53 mmol, 5.03 eq) Tributylphosphin wurden drei Tage auf 110 °C erhitzt. Alle flüchtigen Verbindungen des farblosen Reaktionsgemischs wurden im Vakuum (5 h, 105 °C, $2 \cdot 10^{-5}$ mbar) entfernt. Es wurden 2.47 g (5.91 mmol, 73%) des farblosen Öls erhalten. Die geringere Ausbeute ist auf den Verlust größerer Menge des Produkts bei der Trocknung im Vakuum zurückzuführen.

^1H -NMR (MeCN- d^3): δ / ppm = 3.20 - 3.06 (m, 4H, H_{III}), 2.33 - 2.18 (m, 6H, H_I), 1.83 (d, 3H, $^2J_{\text{PH}} = 14.1$ Hz, PMe), 1.54 - 1.30 (m, 16H, $H_{2,3}$, H_{IV}), 1.28 - 1.10 (m, 4H, H_V), 0.92 - 0.77 (m, 15H, H_4 , H_{VI}).

^{13}C -NMR (MeCN- d^3): δ / ppm = 172.7 (C_I), 169.1 (C_{II}), 47.9, 42.8 (C_{III}), 31.8, 30.6 (C_{IV}), 24.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 16.0$ Hz, C_3), 24.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.4$ Hz, C_2), 20.9, 20.8 (C_V), 20.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 49.3$ Hz, C_1), 14.3 (C_{VI}), 13.8 (C_4), 4.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 52.1$ Hz, PMe).

^{31}P -NMR (MeCN- d^3): δ / ppm = 43.66 (s).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2957 (m), 2930 (m), 2871 (m), 1607 (s), 1464 (m), 1425 (m), 1359 (m), 1311 (w), 1283 (w), 1211 (m), 1139 (w), 1099 (w), 1006 (w), 969 (w), 942 (m), 819 (w), 788 (w), 731 (w), 694 (w).

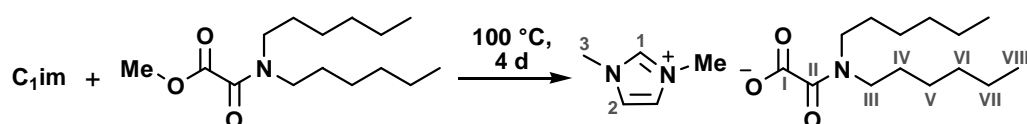
Elementaranalyse: $C_{23}H_{48}NO_3P$ (417.61 g/mol)

in %	berechnet	gefunden
C	66.15	66.36
H	11.59	11.89
N	3.35	3.30

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 217.3 (100) $[C_{13}H_{30}P]^+$,
neg.: m/z (%) = 200.4 (100) $[C_{10}H_{18}NO_3]^-$.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: m/z = 217.2078 (berechnet für $[C_{13}H_{30}P]^+$: 217.2080),
neg.: m/z = 200.1293 (berechnet für $[C_{10}H_{18}NO_3]^-$: 200.1292).

Darstellung von 1,3-Dimethylimidazolium-dihexyl-oxamat



0.65 g (7.94 mmol, 2.00 eq) 1-Methylimidazol und 1.08 g (3.97 mmol, 1.00 eq) Dihexylmethyl-oxamat wurden sechs Tage auf 100 °C erhitzt. Überschüssiges Edukt wurde im Vakuum (4 h, 95 °C, $3 \cdot 10^{-5}$ mbar) entfernt. Es wurden 0.83 g (2.34 mmol, 59%) des gelben Öls erhalten.

1H -NMR (MeCN- d^3): δ / ppm = 9.90 (s, 1H, H_1), 7.64 - 7.61 (m, 2H, H_2), 3.87 (s, 6H, H_3 , NMe), 3.26 - 3.11 (m, 4H, H_{III}), 1.59 - 1.33 (m, 4H, H_{IV}), 1.30 - 1.11 (m, 12H, H_{V-VII}), 0.87 - 0.74 (m, 6H, H_{VIII}).

^{13}C -NMR (MeCN- d^3): δ / ppm = 172.6 (C_I), 169.8 (C_{II}), 139.6 (C_1), 124.4 (C_2), 48.3, 43.4 (C_{III}), 36.3 (C_3 , NMe), 32.3, 32.2 (C_{IV}), 29.6, 28.3 (C_V), 27.4, 27.2 (C_{VI}), 23.2 (C_{VII}), 14.3 (C_{VIII}).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3071 (w), 2954 (m), 2926 (m), 2856 (m), 1604 (s), 1573 (s), 1461 (m), 1427 (m), 1365 (m), 1292 (w), 1250 (w), 1180 (m), 1141 (w), 887 (w), 836 (w), 758 (w), 727 (w), 696 (w), 629 (w).

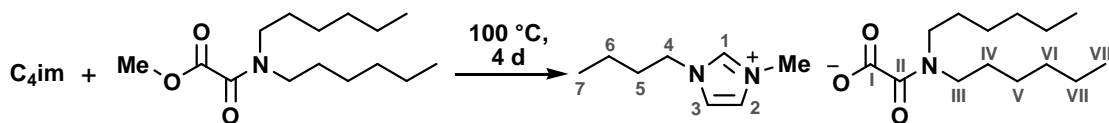
Elementaranalyse: $C_{19}H_{35}N_3O_3$ (353.30 g/mol)

in %	berechnet	gefunden		
C	64.56	63.69	64.10	62.48
H	9.98	10.22	10.34	10.38
N	11.89	11.60	11.73	11.43

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 97.1(80) $[C_5H_9N_2]^+$,
neg.: m/z (%) = 256.3(100) $[C_{14}H_{26}NO_3]^-$.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: m/z = 97.0760 (berechnet für $[C_5H_9N_2]^+$: 97.0760),
neg.: m/z = 256.1918 (berechnet für $[C_{14}H_{26}NO_3]^-$: 256.1918).

Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazolium-dihexyl-oxamat



0.61 g (4.93 mmol, 1.50 eq) 1-Butylimidazol und 1.07 g (3.94 mmol, 1.00 eq) Dihexylmethyl-oxamat wurden vier Tage auf 100 °C erhitzt. Überschüssiges Edukt wurde im Vakuum (4 h, 90 °C, $3 \cdot 10^{-5}$ mbar) entfernt. Es wurden 1.24 g (3.13 mmol, 79%) des gelblichen Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 10.01 (s, 1H, H_1), 7.64 - 7.56 (m, 2H, $\text{H}_{2,3}$), 4.21 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, H_4), 3.89 (s, 3H, NMe), 3.27 - 3.12 (m, 4H, H_{III}), 1.85 - 1.71 (m, 2H, H_5), 1.61 - 1.36 (m, 4H, H_{IV}), 1.34 - 1.13 (m, 14H, H_6 , $\text{H}_{\text{V-VII}}$), 0.94 - 0.78 (m, 9H, H_7 , H_{VIII}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 172.6 (C_I), 169.8 (C_{II}), 139.2 (C_1), 124.4, 123.1 ($\text{C}_{2,3}$), 49.8, 48.3 (C_{III}), 43.4 (C_4), 36.4 (NMe), 32.7 (C_5), 32.3, 32.3 (C_{IV}), 29.7, 28.3 (C_V), 27.4, 27.2 (C_{VI}), 23.3 (C_{VII}), 19.9 (C_6), 14.3, 14.3 (C_{VIII}), 13.7 (C_7).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2955 (m), 2926 (m), 2857 (m), 1604 (s), 1570 (s), 1462 (m), 1428 (m), 1365 (m), 1292 (w), 1252 (w), 1175 (m), 1141 (w), 1019 (w), 886 (w), 835 (w), 788 (w), 727 (w), 696 (w), 656 (w), 627 (w).

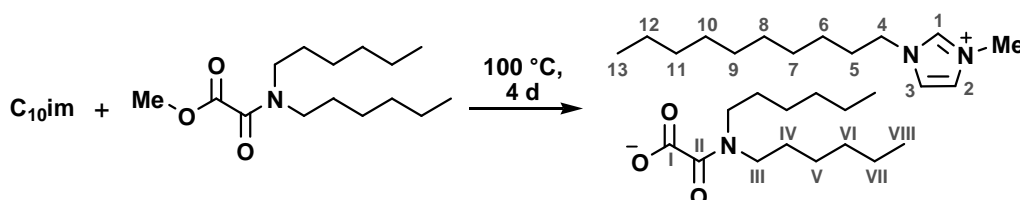
Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_3$ (395.58 g/mol)

in %	berechnet	gefunden	
C	66.80	65.66	65.49
H	10.45	10.96	10.80
N	10.62	10.85	10.70

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 139.1 (100) [$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2$] $^+$,
neg.: m/z (%) = 256.3 (100) [$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{NO}_3$] $^-$.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: m/z = 139.1228 (berechnet für [$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2$] $^+$: 139.1230),
neg.: m/z = 256.1917 (berechnet für [$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{NO}_3$] $^-$: 256.1918).

Darstellung von 1-Decyl-3-methylimidazolium-dihexyl-oxamat



0.89 g (4.25 mmol, 1.25 eq) 1-Decylimidazol und 1.00 g (3.70 mmol, 1.00 eq) Dihexylmethyl-oxamat wurden vier Tage auf 100 °C erhitzt. Überschüssiges Edukt wurde im Vakuum (6 h, 95 °C, $7 \cdot 10^{-5}$ mbar) entfernt. Es wurden 1.03 g (2.15 mmol, 58%) des gelblichen Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 10.14 (s, 1H, H_1), 7.91 - 7.75 (m, 2H, $\text{H}_{2,3}$), 4.22 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, H_4), 3.89 (s, 3H, NMe), 3.29 - 3.09 (m, 4H, H_{III}), 1.84 - 1.67 (m, 2H, H_5), 1.59 - 1.35 (m, 4H, H_{IV}), 1.30 - 1.04 (m, 26H, H_{6-12} , $\text{H}_{\text{V-VII}}$), 0.86 - 0.71 (m, 9H, H_{13} , H_{VIII}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 172.5 (C_1), 169.7 (C_{II}), 139.1 (C_1), 124.5, 123.3 ($\text{C}_{2,3}$), 49.8 (C_4), 48.3, 43.4 (C_{III}), 36.2 (NMe), 32.6 (C_5), 32.3 (C_{IV}), 31.0 (C_6), 30.3 (C_7), 30.2 (C_8), 30.0 (C_9), 29.8 (C_{10}), 29.7, 28.3 (C_V), 27.5, 27.3 (C_{VI}), 26.9 (C_{11}), 23.3 (C_{12} , C_{VII}), 14.5 (C_{13}), 14.4, 14.4 (C_{VIII}).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2955 (m), 2923 (s), 2854 (m), 1606 (s), 1571 (m), 1465 (m), 1428 (m), 1365 (m), 1293 (w), 1252 (w), 1177 (m), 1141 (w), 1045 (w), 886 (w), 836 (w), 790 (w), 725 (w), 696 (w), 656 (w), 627 (w), 539 (w).

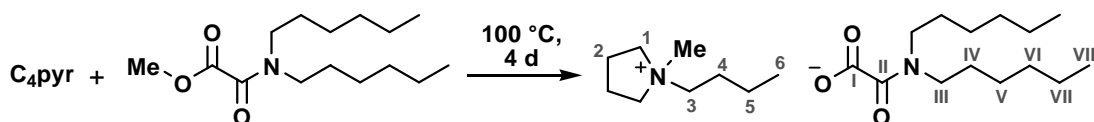
Elementaranalyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{53}\text{N}_3\text{O}_3$ (479.74 g/mol)

in %	berechnet	gefunden		
C	70.10	69.17	69.25	69.09
H	11.14	11.37	11.50	11.48
N	8.76	8.54	8.62	8.57

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 223.4 (100) [$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{N}_2$] $^+$,
neg.: m/z (%) = 256.3 (100) [$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{NO}_3$] $^-$.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: m/z = 223.2167 (berechnet für [$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{N}_2$] $^+$: 223.2169),
neg.: m/z = 256.1918 (berechnet für [$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{NO}_3$] $^-$: 256.1918).

Darstellung von *N*-Butyl-*N*-methylpyrrolidinium-dihexyl-oxamat



0.63 g (4.93 mmol, 1.25 eq) *N*-Butylpyrrolidin und 0.89 g (3.28 mmol, 1.00 eq) Dihexylmethyl-oxamat wurden vier Tage auf 100 °C erhitzt. Überschüssiges Edukt wurde im Vakuum (3 h, 95 °C, $2 \cdot 10^{-5}$ mbar) entfernt. Alternativ kann das Rohprodukt mit einem Gemisch aus Pentan und Diethylether (1:5) gewaschen werden. Es wurden 1.16 g (2.91 mmol, 88%) des farblosen Feststoffs erhalten.

Schmelzpunkt: 136 – 139 °C

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 3.54 - 3.42 (m, 4H, H_1), 3.36 - 3.27 (m, 2H, H_3), 3.24 - 3.11 (m, 4H, H_{III}), 2.99 (s, 3H, NMe), 2.19 - 2.08 (m, 4H, H_2), 1.78 - 1.64 (m, 2H, H_4), 1.60 - 1.14 (m, 18H, H_5 , $\text{H}_{\text{IV-VII}}$), 0.95 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_6), 0.92 - 0.82 (m, 6H, H_{VIII}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 173.0 (C_1), 169.4 (C_{II}), 65.0 (C_1), 64.7 (C_3), 48.9 (NMe), 48.3, 43.3 (C_{III}), 32.4 (C_{IV}), 29.7, 28.4 (C_V), 27.5, 27.3 (C_{VI}), 26.3 (C_4), 23.3 (C_{VII}), 22.3 (C_2), 20.4 (C_5), 14.3 (C_{VIII}), 13.8 (C_6).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2957 (m), 2929 (m), 2871 (w), 1603 (s), 1458 (m), 1364 (m), 1258 (m), 1227 (w), 1182 (m), 1137 (m), 932 (w), 836 (w), 790 (w), 754 (m), 726 (w), 695 (w).

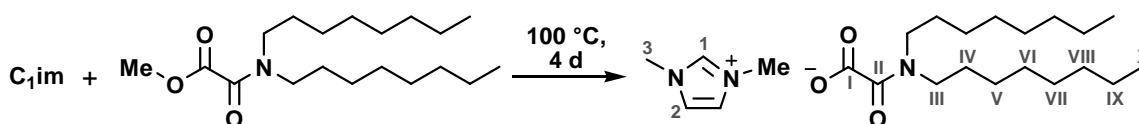
Elementaranalyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_3$ (398.62 g/mol)

in %	berechnet	gefunden		
C	69.30	68.62	68.63	67.50
H	11.63	11.95	11.93	12.02
N	7.03	6.94	6.93	6.83

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 142.2 (27) $[\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_2]^+$,
neg.: m/z (%) = 256.3 (100) $[\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{NO}_3]^-$.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: m/z = 142.1590 (berechnet für $[\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_2]^+$: 142.1601),
neg.: m/z = 256.1918 (berechnet für $[\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{NO}_3]^-$: 256.1918).

Darstellung von 1,3-Dimethylimidazolium-dioctyl-oxamat



0.31 g (3.81 mmol, 1.50 eq) 1-Methylimidazol und 0.83 g (2.54 mmol, 1.00 eq) Dioctylmethyloxamat wurden vier Tage auf 100 °C erhitzt. Überschüssiges Edukt wurde im Vakuum (5 h, 90 °C, $2 \cdot 10^{-5}$ mbar) entfernt. Es wurden 0.78 g (1.89 mmol, 74%) des bräunlichen Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 9.74 (s, 1H, H_1), 7.53 - 7.48 (m, 2H, H_2), 3.87 (s, 6H, H_3 , NMe), 3.27 - 3.13 (m, 4H, H_{III}), 1.62 - 1.37 (m, 4H, H_{IV}), 1.36 - 1.11 (m, 20H, $\text{H}_{\text{V-IX}}$), 0.93 - 0.79 (m, 6H, H_X).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 171.6 (C_I), 169.7 (C_{II}), 139.4 (C_1), 124.3 (C_2), 48.3, 43.5 (C_{III}), 36.4 (C_3 , NMe), 32.5 (C_{IV}), 30.0 (C_V), 29.9 (C_{VI}), 29.6, 28.3 (C_{VII}), 27.7, 27.5 (C_{VIII}), 23.3 (C_{IX}), 14.4 (C_X).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3075 (w), 2954 (m), 2922 (s), 2853 (m), 1717 (w), 1606 (s), 1573 (s), 1464 (m), 1367 (m), 1271 (w), 1175 (s), 835 (w), 756 (w), 723 (w), 695 (w), 628 (w).

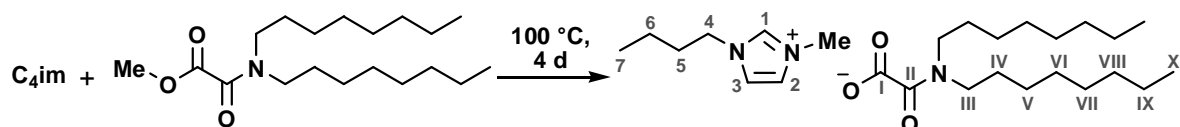
Elementaranalyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{O}_3$ (409.61 g/mol)

in %	berechnet	gefunden			
C	67.44	63.41	63.08	64.80	65.60
H	10.58	11.04	10.89	10.46	10.68
N	10.26	10.26	10.04	9.68	9.85

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 97.1 (100) $[\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2]^+$,
neg.: m/z (%) = 312.3 (100) $[\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{NO}_3]^-$.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: m/z = 97.0760 (berechnet für $[\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2]^+$: 97.0760),
neg.: m/z = 312.2546 (berechnet für $[\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{NO}_3]^-$: 312.2544).

Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazolium-dioctyl-oxamat



0.32 g (2.56 mmol, 1.25 eq) 1-Butylimidazol und 0.67 g (2.05 mmol, 1.00 eq) Dioctylmethyl-oxamat wurden vier Tage auf 100 °C erhitzt. Überschüssiges Edukt wurde im Vakuum (3 h, 90 °C, $2 \cdot 10^{-5}$ mbar) entfernt. Es wurden 0.69 g (1.53 mmol, 75%) des gelben Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 9.95 (s, 1H, H_1), 7.60 - 7.52 (m, 2H, $\text{H}_{2,3}$), 4.21 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, H_4), 3.89 (s, 3H, NMe), 3.28 - 3.12 (m, 4H, H_{III}), 1.85 - 1.72 (m, 2H, H_5), 1.62 - 1.37 (m, 4H, C_{IV}), 1.36 - 1.11 (m, 22H, H_6 , $\text{H}_{\text{V-IX}}$), 0.94 - 0.80 (m, 9H, H_7 , H_8).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 172.5 (C_1), 169.8 (C_{II}), 139.1 (C_1), 124.4, 123.1 ($\text{C}_{2,3}$), 49.8 (C_4), 48.3, 43.4 (C_{III}), 36.4 (NMe), 32.7 (C_5), 32.5 (C_{IV}), 30.1 (C_{V}), 29.9 (C_{VI}), 29.7, 28.3 (C_{VII}), 27.8, 27.6 (C_{VIII}), 23.3 (C_{IX}), 19.9 (C_6), 14.4 (C_8), 13.7 (C_7).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2956 (m), 2924 (m), 2854 (m), 1718 (w), 1605 (s), 1570 (m), 1464 (m), 1428 (w), 1364 (m), 1270 (w), 1173 (m), 1140 (w), 1018 (w), 835 (w), 756 (w), 696 (w), 656 (w), 626 (w), 557 (w).

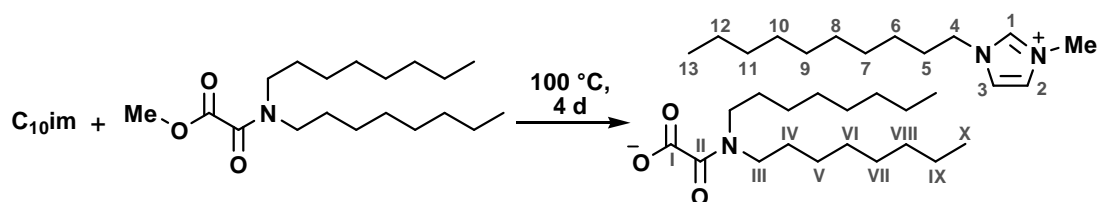
Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_3$ (451.69 g/mol)

in %	berechnet	gefunden				
C	69.14	67.34	67.31	67.06	68.29	68.17
H	10.93	10.84	10.91	10.96	11.10	10.95
N	9.30	9.29	9.28	9.24	9.94	10.03

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 139.1 (100) [$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2$] $^+$,
neg.: m/z (%) = 312.3 (100) [$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{NO}_3$] $^-$.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: m/z = 139.1228 (berechnet für [$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2$] $^+$: 139.1230),
neg.: m/z = 312.2544 (berechnet für [$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{NO}_3$] $^-$: 312.2544).

Darstellung von 1-Decyl-3-methylimidazolium-dioctyl-oxamat



0.48 g (2.32 mmol, 1.25 eq) 1-Decylimidazol und 0.61 g (1.85 mmol, 1.00 eq) Dioctylmethyl-oxamat wurden vier Tage auf 100 °C erhitzt. Überschüssiges Edukt wurde im Vakuum (5 h, 100 °C, $2 \cdot 10^{-5}$ mbar) entfernt. Es wurden 0.58 g (1.08 mmol, 58%) des bräunlichen Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 10.03 (s, 1H, H_1), 7.69 - 7.57 (m, 2H, $\text{H}_{2,3}$), 4.21 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_4), 3.89 (s, 3H, NMe), 3.29 - 3.12 (m, 4H, H_{III}), 1.86 - 1.72 (m, 2H, H_5), 1.62 - 1.37 (m, 4H, H_{IV}), 1.34 - 1.07 (m, 34H, H_{6-12} , $\text{H}_{\text{V-IX}}$), 0.92 - 0.77 (m, 9H, H_{13} , H_X).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 172.3 (C_1), 169.7 (C_{II}), 139.1 (C_1), 124.4, 123.2 ($\text{C}_{2,3}$), 50.1 (C_4), 48.4, 43.5 (C_{III}), 36.4 (NMe), 32.6 (C_5), 32.6 (C_{IV}), 30.9 (C_6), 30.3 (C_7), 30.2 (C_8), 30.1 (C_9), 30.0 (C_{V}), 30.0 (C_{VI}), 29.8 (C_{10}), 28.4 (C_{VII}), 27.8, 27.6 (C_{VIII}), 26.8 (C_{11}), 23.3 (C_{12} , C_{IX}), 14.4 (C_{13} , C_X).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2954 (w), 2921 (s), 2853 (s), 1719 (w), 1607 (s), 1570 (m), 1465 (m), 1365 (m), 1270 (w), 1231 (w), 1172 (m), 835 (w), 756 (w), 722 (w), 696 (w), 656 (w), 627 (w).

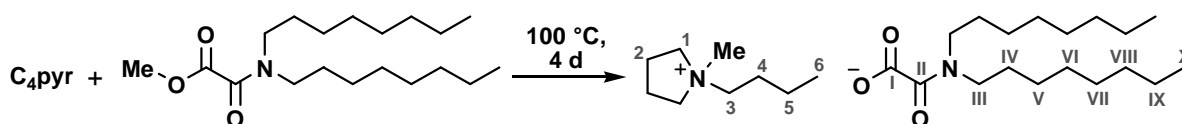
Elementaranalyse: $\text{C}_{32}\text{H}_{61}\text{N}_3\text{O}_3$ (535.85 g/mol)

in %	berechnet	gefunden		
C	71.73	69.91	70.09	69.84
H	11.47	11.33	11.45	11.45
N	7.84	7.73	7.69	7.63

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 223.3 (97) [$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{N}_2$] $^+$,
neg.: m/z (%) = 312.4 (100) [$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{NO}_3$] $^-$.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: m/z = 223.2166 (berechnet für [$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{N}_2$] $^+$: 223.2169),
neg.: m/z = 312.2545 (berechnet für [$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{NO}_3$] $^-$: 312.2544).

Darstellung von N-Butyl-N-methylpyrrolidinium-dioctyl-oxamat



0.40 g (3.17 mmol, 1.25 eq) *N*-Butylpyrrolidin und 0.83 g (2.54 mmol, 1.00 eq) Dioctylmethyloxamat wurden vier Tage auf 100 °C erhitzt. Überschüssiges Edukt wurde im Vakuum (5 h, 100 °C, $2 \cdot 10^{-5}$ mbar) entfernt. Es wurden 0.97 g (2.13 mmol, 84%) des bräunlichen Harzes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 3.63 - 3.50 (m, 4H, H_1), 3.45 - 3.36 (m, 2H, H_3), 3.22 - 3.08 (m, 4H, H_{III}), 3.03 (s, 3H, NMe), 2.16 - 2.05 (m, 4H, H_2), 1.74 - 1.61 (m, 2H, H_4), 1.57 - 1.10 (m, 26H, H_5 , $\text{H}_{\text{IV-IX}}$), 0.91 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, H_6), 0.87 - 0.79 (m, 6H, H_X).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 171.9 (C_1), 169.3 (C_{II}), 64.5 (C_1), 64.1 (C_3), 48.4 (NMe), 48.3, 43.3 (C_{III}), 32.5 (C_{IV}), 30.1 (C_{V}), 29.9 (C_{VI}), 29.7, 28.3 (C_{VII}), 27.8, 27.6 (C_{VIII}), 26.3 (C_4), 23.3 (C_{IX}), 22.2 (C_2), 20.4 (C_5), 14.4 (C_X), 14.0 (C_6).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2956 (m), 2923 (s), 2854 (m), 1609 (s), 1464 (m), 1360 (m), 1269 (w), 12301 (w), 1171 (m), 1137 (w), 1163 (w), 933 (w), 833 (w), 753 (w), 722 (w), 695 (w), 657 (w).

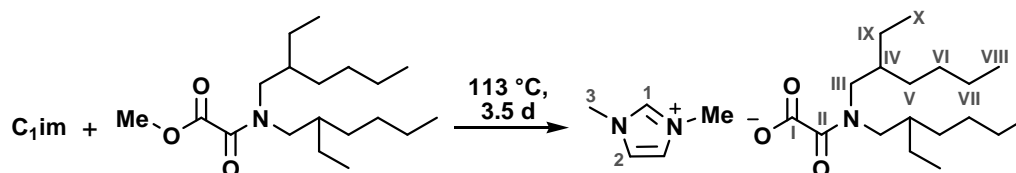
Elementaranalyse: $C_{27}H_{54}N_2O_3$ (454.73 g/mol)

in %	berechnet	gefunden				
C	71.31	70.74	70.36	69.60	68.31	69.03
H	11.97	12.40	12.45	11.92	11.93	12.11
N	6.16	6.50	6.37	5.95	5.82	5.916

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 142.1 (100) $[C_9H_{20}N_2]^+$,
neg.: m/z (%) = 312.3 (100) $[C_{18}H_{34}NO_3]^-$.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: m/z = 142.1588 (berechnet für $[C_9H_{20}N_2]^+$: 142.1590),
neg.: m/z = 312.2545 (berechnet für $[C_{18}H_{34}NO_3]^-$: 312.2544).

Darstellung von 1,3-Dimethylimidazolium-di(2-ethylhexyl)-oxamat



11.6 g (115 mmol, 4.05 eq) 1-Methylimidazol und 9.28 g (28.3 mmol, 1.00 eq) Di(2-ethylhexyl)-methyl-oxamat wurden 3.5 Tage auf 113 °C erhitzt. Überschüssiges Edukt wurde im Vakuum (4 h, 110 °C, $3 \cdot 10^{-5}$ mbar) entfernt. Es wurden 11.5 g (28.1 mmol, 99%) des gelb-rötlichen Harzes erhalten.

1H -NMR (MeCN- d^3): δ / ppm = 9.70 (s, 1H, H_1), 7.50 - 7.35 (m, 2H, H_2), 3.88 (s, 6H, H_3 , NMe), 3.35 - 2.99 (m, 4H, H_{III}), 1.71 - 1.55 (m, 2H, H_{IV}), 1.36 - 1.16 (m, 16H, $H_{V-VII,IX}$), 0.93 - 0.78 (m, 12H, $H_{VIII,X}$).

^{13}C -NMR (MeCN- d^3): δ / ppm = 173.7 (C_I), 169.7 (C_{II}), 139.5 (C_1), 124.3 (C_2), 51.4, 51.3, 45.3, 45.2 (C_{III}), 37.8, 37.3, 37.3 (C_{IV}), 36.5 (C_3 , NMe), 31.4, 31.3, 31.3 (C_V), 29.6, 29.6, 29.5, 29.5 (C_{IX}), 24.7, 24.6, 24.5, 24.4 (C_{VI}), 23.8, 23.7 (C_{VII}), 14.3 (C_{VIII}), 11.2, 11.2, 11.0, 10.9 (C_X).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2956 (m), 2926 (m), 2871 (w), 1654 (w), 1604 (s), 1572 (m), 1456 (m), 1358 (m), 1284 (w), 1205 (m), 1178 (m), 1139 (w), 835 (m), 788 (w), 707 (w), 628 (w).

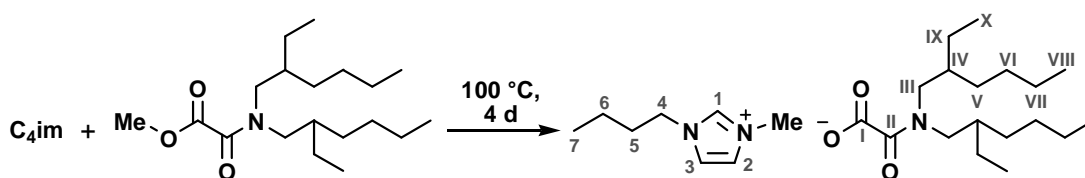
Elementaranalyse: $C_{23}H_{43}N_3O_3$ (409.60 g/mol)

in %	berechnet	gefunden	
C	67.44	66.56	64.53
H	10.58	10.70	10.65
N	10.26	10.12	9.80

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 97.1 (100) $[C_5H_9N_2]^+$,
neg.: m/z (%) = 312.3 (100) $[C_{18}H_{34}NO_3]^-$.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: $m/z = 97.0760$ (berechnet für $[\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2]^+$: 97.0760),
neg.: $m/z = 312.2546$ (berechnet für $[\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{NO}_3]^-$: 312.2544).

Darstellung von 1-Butyl-3-methylimidazolium-di(2-ethylhexyl)-oxamat



1.41 g (11.4 mmol, 1.50 eq) 1-Butylimidazol und 2.48 g (7.58 mmol, 1.00 eq) Di(2-ethylhexyl)methyl-oxamat wurden vier Tage auf 100 °C erhitzt. Überschüssiges Edukt wurde im Vakuum (4 h, 90 °C, $3 \cdot 10^{-4}$ mbar) entfernt. Es wurden 3.05 g (6.75 mmol, 89%) des gelblichen Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 10.19 (s, 1H, H_1), 7.87 - 7.54 (m, 2H, $\text{H}_{2,3}$), 4.24 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, H_4), 3.90 (s, 3H, NMe), 3.37 - 2.94 (m, 4H, H_{III}), 1.83 - 1.68 (m, 2H, H_5), 1.66 - 1.51 (m, 2H, H_{IV}), 1.33 - 1.08 (m, 18H, H_6 , $\text{H}_{\text{V-VII,IX}}$), 0.91 - 0.72 (m, 15H, H_7 , $\text{H}_{\text{VIII,X}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 173.5 (C_1), 169.7 (C_{II}), 139.2 (C_1), 124.5, 123.3 ($\text{C}_{2,3}$), 51.3, 51.2, 45.3, 45.2 (C_{III}), 49.6 (C_4), 37.7, 37.2, 37.2 (C_{IV}), 36.2 (NMe), 32.9 (C_5), 31.3, 31.3 (C_{V}), 29.5, 29.5, 29.4, 29.4 (C_{IX}), 24.6, 24.5, 24.5, 24.4 (C_{VI}), 23.7, 23.6 (C_{VII}), 19.9 (C_6), 14.4 (C_{VIII}), 13.8 (C_7), 11.2, 11.2, 11.1, 11.0 (C_X).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2956 (s), 2926 (s), 2871 (m), 1606 (s), 1570 (m), 1459 (m), 1376 (m), 1268 (w), 1222 (m), 1205 (m), 1176 (m), 1018 (w), 934 (w), 836 (w), 766 (w), 708 (w), 657 (w), 627 (w).

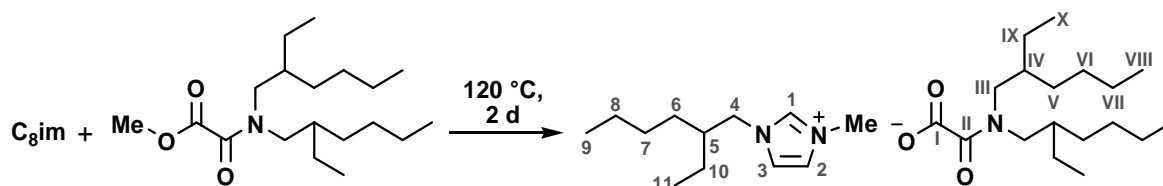
Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_3$ (451.69 g/mol)

in %	berechnet	gefunden
C	69.14	69.39
H	10.93	11.28
N	9.30	10.38

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 139.1 (100) $[\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2]^+$,
neg.: m/z (%) = 312.3 (100) $[\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{NO}_3]^-$.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: $m/z = 139.1228$ (berechnet für $[\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2]^+$: 139.1230),
neg.: $m/z = 312.2543$ (berechnet für $[\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{NO}_3]^-$: 312.2544).

Darstellung von 1-(2-Ethylhexyl)-3-methylimidazolium-di(2-ethylhexyl)-oxamat



11.58 g (57.47 mmol, 1.15 eq) 1-(2-Ethylhexyl)imidazol und 16.37 g (49.97 mmol, 1.00 eq) Di(2-ethylhexyl)methyl-oxamat wurden zwei Tage auf 120 °C erhitzt. Überschüssiges Edukt wurde im Vakuum (4 h, 130 °C, $6 \cdot 10^{-6}$ mbar) entfernt. Es wurden 24.27 g (47.79 mmol, 96%) des weinroten Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 10.22 (s, 1H, H_I), 7.76 - 7.66 (m, 2H, H_{2,3}), 4.20 - 4.11 (m, 2H, H₄), 3.91 (s, 3H, NMe), 3.36 - 2.95 (m, 4H, H_{III}), 1.91 - 1.77 (m, 1H, H₅), 1.70 - 1.52 (m, 2H, H_{IV}), 1.38 - 1.08 (m, 24H, H_{6-8,10,V-VII,IX}), 0.94 - 0.72 (m, 18H, H_{9,11,VIII,X}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 173.5 (C_I), 169.6 (C_{II}), 139.7 (C₁), 124.5, 123.5 (C_{2,3}), 53.3 (C₄), 51.3, 51.2, 45.3, 45.2 (C_{III}), 40.5 (C₅), 37.7, 37.2, 37.2 (C_{IV}), 36.3 (NMe), 31.4 (C₆), 31.3, 31.3 (C_V), 30.5 (C₁₀), 29.6, 29.5, 29.5, 29.4 (C_{IX}), 28.9 (C₇), 24.6, 24.5, 24.5, 24.4 (C_{VI}), 23.7, 23.7 (C_{VII}), 23.5 (C₈), 14.4 (C_{VIII}), 14.3 (C₉), 11.3, 11.2, 11.1, 11.0 (C_X), 10.6 (C₁₁).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3073 (w), 2957 (m), 2926 (m), 2872 (m), 2859 (m), 1607 (s), 1571 (m), 1459 (m), 1377 (w), 1267 (w), 1222 (w), 1205 (w), 1176 (w), 1131 (w), 1018 (w), 934 (w), 891 (w), 837 (w), 768 (w), 728 (w), 708 (w), 665 (w), 629 (w), 578 (w).

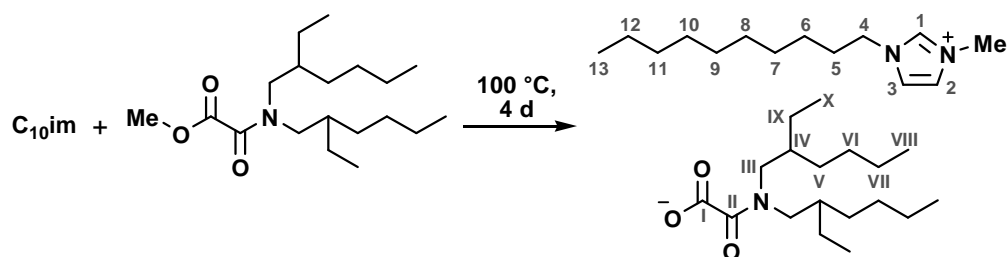
Elementaranalyse: C₃₀H₅₇N₃O₃ (507.79 g/mol)

in %	berechnet	gefunden		
C	70.96	70.99	70.71	70.83
H	11.31	11.01	11.80	11.69
N	8.28	8.48	8.34	8.29

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 195.3 (100) [C₁₂H₂₃N₂]⁺,
neg.: m/z (%) = 312.4 (100) [C₁₈H₃₄NO₃]⁻.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: m/z = 195.1856 (berechnet für [C₁₂H₂₃N₂]⁺: 195.1856),
neg.: m/z = 312.2546 (berechnet für [C₁₈H₃₄NO₃]⁻: 312.2544).

Darstellung von 1-Decyl-3-methylimidazolium-di(2-ethylhexyl)-oxamat



2.87 g (13.8 mmol, 1.60 eq) 1-Decylimidazol und 2.83 g (8.63 mmol, 1.00 eq) Di(2-ethylhexyl)methyl-oxamat wurden vier Tage auf 100 °C erhitzt. Überschüssiges Edukt wurde im Vakuum (7 h, 90 °C, $2 \cdot 10^{-4}$ mbar) entfernt. Es wurden 3.41 g (6.36 mmol, 74%) des gelblichen Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d_3): δ / ppm = 10.14 (s, 1H, H_1), 7.73 - 7.60 (m, 2H, $H_{2,3}$), 4.22 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_4), 3.90 (s, 3H, NMe), 3.38 - 2.96 (m, 4H, H_{III}), 1.89 - 1.72 (m, 2H, H_5), 1.70 - 1.53 (m, 2H, H_{IV}), 1.39 - 1.09 (m, 30H, H_{6-12} , $H_{\text{V-VII,IX}}$), 0.96 - 0.74 (m, 15H, H_{13} , $H_{\text{VIII,X}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d_3): δ / ppm = 173.6 (C_{I}), 169.7 (C_{II}), 139.3 (C_1), 124.4, 123.2 ($C_{2,3}$), 51.3, 51.2, 45.3, 45.2 (C_{III}), 50.0 (C_4), 37.8, 37.3, 37.2 (C_{IV}), 36.3 (NMe), 32.6 (C_5), 31.4, 31.3, 31.3 (C_{V}), 31.0 (C_6), 30.2 (C_7), 30.2 (C_8), 30.0 (C_9), 29.8 (C_{10}), 29.6, 29.5, 29.5, 29.4 (C_{IX}), 26.8 (C_{11}), 24.6, 24.6, 24.5, 24.4 (C_{VI}), 23.8, 23.7 (C_{VII}), 23.3 (C_{12}), 14.4 (C_{13} , C_{VIII}), 11.3, 11.2, 11.1, 11.0 (C_{X}).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2956 (s), 2923 (s), 2855 (s), 1607 (s), 1570 (m), 1459 (m), 1377 (m), 1268 (w), 1222 (m), 1205 (m), 1178 (m), 890 (w), 836 (w), 768 (w), 708 (w), 657 (w), 627 (w).

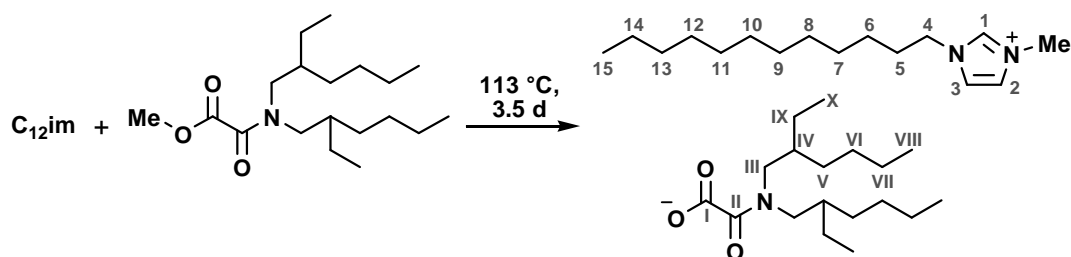
Elementaranalyse: $\text{C}_{32}\text{H}_{61}\text{N}_3\text{O}_3$ (535.85 g/mol)

in %	berechnet	gefunden				
C	71.73	71.42	71.13	71.39	70.77	72.03
H	11.47	11.98	11.95	12.00	12.04	12.11
N	7.84	7.92	7.88	7.91	8.25	8.57

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 223.3 (1) [$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{N}_2$] $^+$,
neg.: m/z (%) = 312.3 (100) [$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{NO}_3$] $^-$.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: m/z = 223.2166 (berechnet für [$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{N}_2$] $^+$: 223.2169),
neg.: m/z = 312.2544 (berechnet für [$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{NO}_3$] $^-$: 312.2544).

Darstellung von 1-Dodecyl-3-methylimidazolium-di(2-ethylhexyl)-oxamat



26.5 g (112 mmol, 5.01 eq) 1-Dodecylimidazol und 7.35 g (22.4 mmol, 1.00 eq) Di(2-ethylhexyl)-methyl-oxamat wurden 3.5 Tage auf 113 °C erhitzt. Überschüssiges Edukt wurde im Vakuum (5 h, 110 °C, $2 \cdot 10^{-5}$ mbar) entfernt. Es wurden 10.5 g (18.6 mmol, 83%) des weinroten Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 9.87 (s, 1H, H_1), 7.50 - 7.41 (m, 2H, $\text{H}_{2,3}$), 4.20 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, H_4), 3.89 (s, 3H, NMe), 3.35 - 3.00 (m, 4H, H_{III}), 1.88 - 1.75 (m, 2H, H_5), 1.71 - 1.55 (m, 2H, H_{IV}), 1.38 - 1.15 (m, 34H, H_{6-14} , $\text{H}_{\text{V-VII,IX}}$), 0.95 - 0.75 (m, 15H, H_{15} , $\text{H}_{\text{VIII,X}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 173.7 (C_I), 169.7 (C_{II}), 139.1 (C_1), 124.3, 123.0 ($\text{C}_{2,3}$), 51.4, 51.3, 45.3, 45.2 (C_{III}), 50.2 (C_4), 37.8, 37.3, 37.3 (C_{IV}), 36.5 (NMe), 32.6 (C_5), 31.5, 31.4, 31.3 (C_V), 30.8 (C_6), 30.4 (C_7), 30.3 (C_8), 30.2 (C_9), 30.1 (C_{10}), 30.0 (C_{11}), 29.7 (C_{12}), 29.6, 29.5, 29.5, 29.5 (C_{IX}), 26.8 (C_{13}), 24.7, 24.6, 24.5, 24.4 (C_{VI}), 23.8, 23.7 (C_{VII}), 23.3 (C_{14}), 14.4 (C_{15} , C_{VIII}), 11.3, 11.2, 11.0, 11.0 (C_X).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2956 (m), 2923 (s), 2855 (m), 1606 (s), 1570 (w), 1459 (m), 1377 (m), 1266 (w), 1222 (m), 1205 (m), 1177 (m), 888 (w), 836 (w), 764 (w), 725 (w), 709 (w), 658 (w), 626 (w).

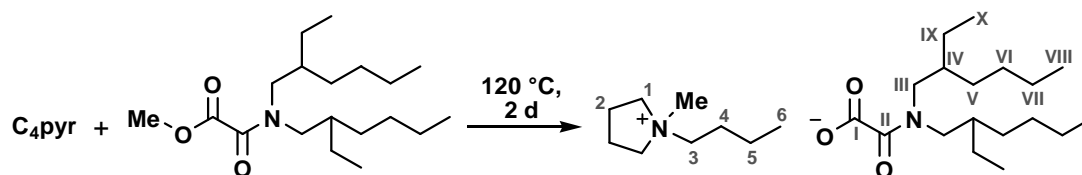
Elementaranalyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{65}\text{N}_3\text{O}_3$ (563.90 g/mol)

in %	berechnet	gefunden	
C	72.42	71.55	74.93
H	11.62	11.74	12.38
N	7.45	7.32	7.70

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 251.3 (100) [$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_2$] $^+$,
neg.: m/z (%) = 312.3 (100) [$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{NO}_3$] $^-$.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: m/z = 251.2481 (berechnet für [$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_2$] $^+$: 251.2482),
neg.: m/z = 312.2546 (berechnet für [$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{NO}_3$] $^-$: 312.2544).

Darstellung von *N*-Butyl-*N*-methylpyrrolidinium-di(2-ethylhexyl)-oxamat



6.88 g (54.1 mmol, 1.15 eq) *N*-Butylpyrrolidin und 15.4 g (47.0 mmol, 1.00 eq) Di(2-ethylhexyl)-methyl-oxamat wurden zwei Tage auf 120 °C erhitzt. Überschüssiges Edukt wurde im Vakuum (5 h, 130 °C, $3 \cdot 10^{-6}$ mbar) entfernt. Es wurden 20.0 g (43,9 mmol, 93%) des gelben Feststoffs erhalten. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 120 und 125 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 3.67 - 3.52 (m, 4H, H_1), 3.51 - 3.40 (m, 2H, H_3), 3.29 - 2.86 (m, 7H, NMe, H_{III}), 2.16 - 2.00 (m, 4H, H_2), 1.72 - 1.48 (m, 4H, H_4 , H_{IV}), 1.37 - 1.07 (m, 18H, H_5 , $H_{V-VII,IX}$), 0.95 - 0.68 (m, 15H, H_6 , $H_{VIII,X}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 173.7 (C_I), 169.2 (C_{II}), 64.3 (C_1), 63.8 (C_3), 51.2, 51.1, 45.1, 44.9 (C_{III}), 48.1 (NMe), 37.7, 37.6, 37.2, 37.1 (C_{IV}), 31.4, 31.3, 31.2 (C_V), 29.5, 29.5, 29.4, 29.4 (C_{IX}), 26.3 (C_4), 24.6, 24.5, 24.3 (C_{VI}), 23.7, 23.7 (C_{VII}), 22.1 (C_2), 20.4 (C_5), 14.5 (C_{VIII}), 14.0 (C_6), 11.3, 11.2, 11.1, 11.0 (C_X).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2957 (m), 2926 (m), 2872 (m), 1608 (s), 1459 (m), 1439 (m), 1376 (m), 1352 (m), 1269 (w), 1222 (m), 1202 (m), 1126 (w), 1065 (w), 1007 (w), 934 (w), 834 (w), 765 (w), 727 (w), 708 (m).

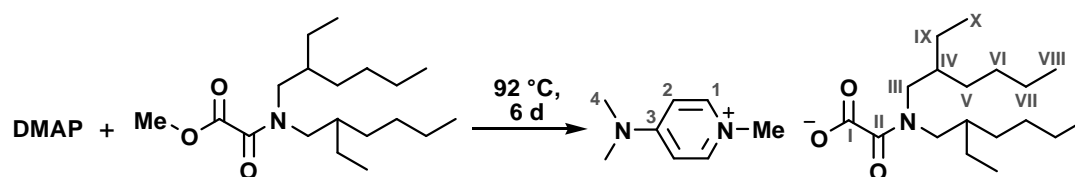
Elementaranalyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_3$ (454.73 g/mol)

in %	berechnet	gefunden	
C	71.31	71.15	70.36
H	11.97	12.72	12.39
N	6.16	6.04	5.93

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 142.1 (100) [$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}$] $^+$,
neg.: m/z (%) = 312.3 (100) [$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{NO}_3$] $^-$.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: m/z = 124.1590 (berechnet für [$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}$] $^+$: 124.1590),
neg.: m/z = 312.2546 (berechnet für [$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{NO}_3$] $^-$: 312.2544).

Darstellung von *N,N,N'*-Trimethylaminopyridinium-di(2-ethylhexyl)-oxamat



0.29 g (2.37 mmol, 1.00 eq) *N*-Dimethylaminopyridin und 2.34 g (7.13 mmol, 3.01 eq) Di(2-ethylhexyl)methyl-oxamat wurden sechs Tage auf 92 °C erhitzt. Überschüssiges Edukt wurde im Vakuum (5 h, 110 °C, $2 \cdot 10^{-5}$ mbar) entfernt. Es wurden 1.03 g (2.29 mmol, 97%) des Produkts als bräunlicher Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 8.36 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, H_2), 6.93 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, H_1), 3.94 (s, 3H, NMe), 3.33 - 2.94 (m, 10H, H_4 , H_{III}), 1.68 - 1.52 (m, 2H, H_{IV}), 1.37 - 1.06 (m, 16H, $\text{H}_{\text{V-VII,IX}}$), 0.94 - 0.73 (m, 12H, $\text{H}_{\text{VIII,X}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 173.9 (C_I), 169.5 (C_{II}), 157.0 (C_3), 144.3 (C_2), 108.5 (C_1), 51.3, 51.2, 45.1, 45.1 (C_{III}), 44.9 (NMe), 40.4 (C_4), 37.7, 37.2 (C_{IV}), 31.4, 31.3, 31.3 (C_V), 29.6, 29.5, 29.5, 29.4 (C_{IX}), 24.6, 24.5, 24.5, 24.4 (C_{VI}), 23.7, 23.7 (C_{VII}), 14.4 (C_{VIII}), 11.3, 11.2, 11.0, 11.0 (C_X).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2957 (m), 2923 (m), 2872 (w), 2858 (w), 1647 (s), 1605 (s), 1558 (s), 1498 (w), 1442 (m), 1391 (m), 1377 (m), 1352 (m), 1263 (w), 1202 (s), 1187 (s), 1127 (w), 1075 (w), 949 (w), 851 (m), 836 (m), 798 (w), 767 (w), 706 (m), 521 (m).

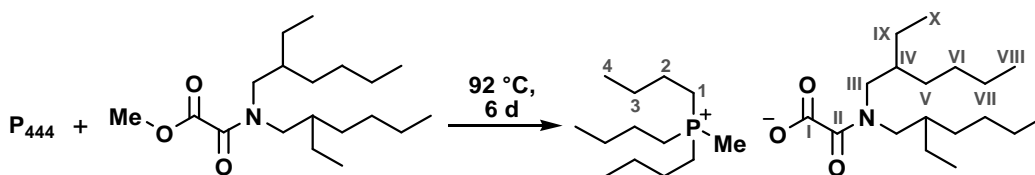
Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}_3$ (449.67 g/mol)

in %	berechnet	gefunden		
C	69.45	69.50	69.42	69.28
H	10.54	10.38	10.37	10.50
N	9.34	9.86	9.90	9.62

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 137.1 (100) [$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_2$] $^+$,
neg.: m/z (%) = 312.3 (100) [$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{NO}_3$] $^-$.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: m/z = 137.1073 (berechnet für [$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_2$] $^+$: 137.1073),
neg.: m/z = 312.2546 (berechnet für [$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{NO}_3$] $^-$: 312.2544).

Darstellung von Tributylmethylphosphonium-di(2-ethylhexyl)-oxamat



6.45 g (31.9 mmol, 1.20 eq) Tributylphosphin und 8.70 g (26.6 mmol, 1.00 eq) Di(2-ethylhexyl)-methyl-oxamat wurden zwei Tage auf 110 °C erhitzt. Überschüssiges Edukt wurde im Vakuum (4 h, 90 °C, $3 \cdot 10^{-5}$ mbar) entfernt. Es wurden 11.6 g (21.8 mmol, 82%) des Produkts als gelbliches Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 3.33 - 2.93 (m, 4H, H_{III}), 2.30 - 2.13 (m, 6H, H_1), 1.80 (d, 3H,

$^2J_{\text{PH}} = 13.9$ Hz, PMe), 1.67 - 1.13 (m, 30H, $\text{H}_{2,3}$, $\text{H}_{\text{IV-VII,IX}}$), 0.97 - 0.77 (m, 21H, H_4 , $\text{H}_{\text{VIII,X}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeCN- d^3): δ / ppm = 173.8 (C_1), 169.2 (C_{II}), 51.3, 51.2, 45.1, 45.0 (C_{III}), 37.7, 37.3, 37.2 (C_{IV}), 31.4, 31.4, 31.3, 31.3 (C_V), 29.7, 29.6, 29.5, 29.5 (C_{IX}), 24.7, 24.6, 24.5, 24.4 (C_{VI}), 24.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 16.0$ Hz, C_3), 23.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.5$ Hz, C_2), 23.8, 23.7 (C_{VII}), 20.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 49.5$ Hz, C_1), 14.4 (C_{VIII}), 13.6 (C_4), 11.3, 11.3, 11.0, 11.0 (C_X), 4.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 52.4$ Hz, PMe).

IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 2957 (m), 2927 (m), 2872 (m), 1611 (s), 1460 (m), 1378 (m), 1391 (m), 1378 (m), 1352 (m), 1310 (w), 1222 (m), 1203 (m), 1130 (w), 1099 (w), 1005 (w), 948 (m), 834 (w), 779 (w), 708 (w).

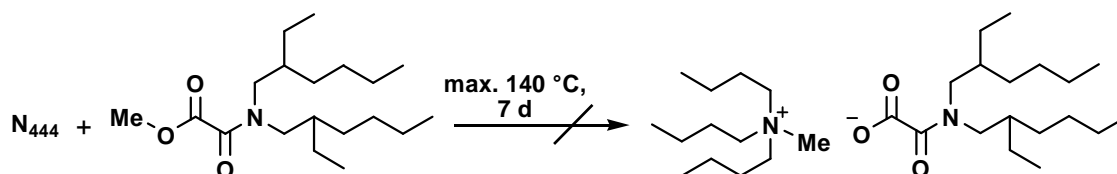
Elementaranalyse: $\text{C}_{31}\text{H}_{64}\text{NO}_3\text{P}$ (529.82 g/mol)

in %	berechnet	gefunden	
C	70.28	70.10	69.75
H	12.18	12.18	12.49
N	2.64	2.61	2.56

ESI-MS (MeCN): pos.: m/z (%) = 217.3 (100) [$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{P}$] $^+$,
neg.: m/z (%) = 312.4 (100) [$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{NO}_3$] $^-$.

HR-ESI-MS (MeCN): pos.: m/z = 217.2078 (berechnet für [$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{P}$] $^+$: 217.2080),
neg.: m/z = 312.2544 (berechnet für [$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{NO}_3$] $^-$: 312.2544).

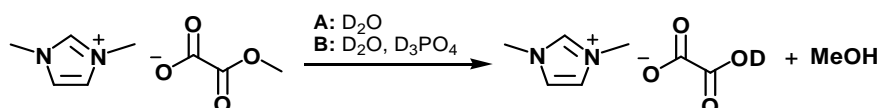
Versuchte Darstellung von Tributylmethyllammonium-(2-ethylhexyl)-oxamat



1.17 g (6.31 mmol, 1.99 eq) Tributylamin und 1.04 g (3.17 mmol, 1.00 eq) Di(2-ethylhexyl)-methyl-oxamat wurden über sieben Tage erhitzt. Dabei wurde die Temperatur schrittweise von 115 auf 140 °C erhöht. Alle flüchtigen Verbindungen des braunen Reaktionsgemischs wurden im Vakuum entfernt. Die Analytik zeigt, dass das Reaktionsgemisch kein erwartetes Produkt enthalten hat.

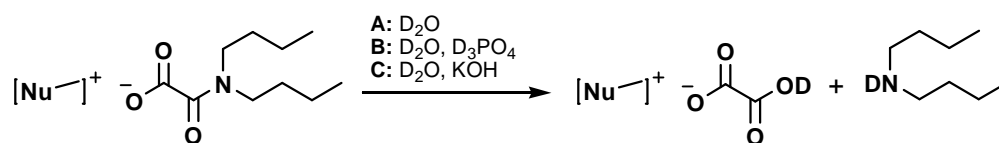
7.4 Hydrolysebeständigkeit der Alkyl-oxalat und Dialkyl-oxamat basierten Ionischen Flüssigkeiten

Hydrolyse von 1,3-Dimethylimidazolium-methyl-oxalat



- A:** 0.15 g (0.75 mmol) 1,3-Dimethylimidazolium-methyl-oxalat wurden in einem NMR-Röhrchen in 0.75 mL D₂O gelöst. Über einen Zeitraum von 17 Tagen wurde die Abnahme des Signals der Methylgruppe des IL-Anions und die Zunahme des Methanol-Signals per NMR-Spektroskopie beobachtet. Die Hydrolyse beginnt sofort und nimmt pro Tag um etwa 0.52% linear zu.
- B:** 0.14 g (0.70 mmol) 1,3-Dimethylimidazolium-methyl-oxalat wurden in einem NMR-Röhrchen in 0.17 g einer Lösung (pH = 1 - 2) von 10.6 mmol D₃PO₄ in 4.63 g D₂O gelöst. Über einen Zeitraum von 17 Tagen wurde die Abnahme des Signals der Methylgruppe des IL-Anions und die Zunahme des Methanol-Signals per NMR-Spektroskopie beobachtet. Die Hydrolyse beginnt sofort und nähert sich nach 17 Tagen 80%.

Hydrolyse von Dibutyl-oxamat basierten Ionischen Flüssigkeiten



Die Dibutyl-oxamat basierten ILs mit C₁mim, C₄mim und C₄mpyr als IL-Kation wurden jeweils unter den Bedingungen neutral **A**, sauer **B** und basisch **C** der Hydrolyse ausgesetzt. Per ¹H-NMR-Spektroskopie wurde die Hydrolyse über 12 Tage beobachtet. Bei allen Ansätzen im Säuren mit D₃PO₄-Lösung war von Beginn an die Bildung einer Emulsion zu erkennen. Bei allen neun Ansätzen konnte nach 12 Tagen kein Hydrolyseprodukt in den NMR-Spektren identifiziert werden.

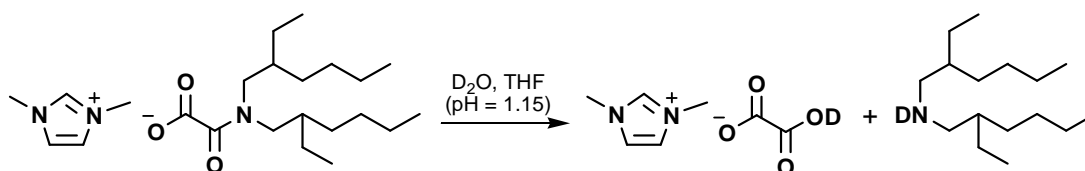
Verwendete Lösungen:

B: 0.76 g P₄O₁₀ gelöst in 4.63 g D₂O ergeben eine Konzentration von 1.99 mmol/g.

C: 0.27 g KOH gelöst in 5.87 g D₂O ergeben eine Konzentration von 0.79 mmol/g.

pH-Bedingungen	neutral	sauer	basisch
C ₁ mim-(dibutyl-oxamat)	0.18 mmol IL	0.18 mmol IL 0.38 g D ₃ PO ₄ -Lsg.	0.18 mmol IL 0.17 g KOH-Lsg.
C ₄ mim-(dibutyl-oxamat)	0.12 mmol IL	0.12 mmol IL 0.15 g D ₃ PO ₄ -Lsg.	0.12 mmol IL 0.16 g KOH-Lsg.
C ₄ mpyr-(dibutyl-oxamat)	64 μmol IL	64 μmol IL 0.16 g D ₃ PO ₄ -Lsg.	64 μmol IL 0.13 g KOH-Lsg.

Hydrolyse von 1,3-Dimethylimidazolium-di(2-ethylhexyl)-oxamat



0.12 g (0.29 mmol) 1,3-Dimethylimidazolium-di(2-ethylhexyl)-oxamat wurde in 0.27 g deuteriertem Tetrahydrofuran und 0.55 g einer Lösung von D₃PO₄ in Wasser (pH = 1,15) gelöst. Nach sieben Tagen konnte keine Hydrolyse der eingesetzten IL per ¹H-NMR-Spektroskopie festgestellt werden.

Weiter wurde bei keiner Extraktion mit stark sauren wässrigen Phasen die Bildung eines Niederschlages beobachtet, was auf die Hydrolyse des IL-Anions Di(2-ethylhexyl)-oxamat schließen lassen könnte.

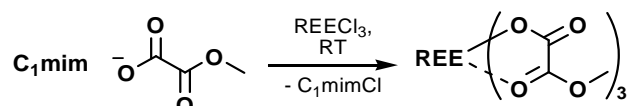
7.5 Separation von Seltenerdmetallen durch Hydrolyse von Methyl-oxalat

Zur Separation von REE durch C₄mim-methyl-oxalat wurden die angegebenen Mengen IL-Lösung (0.66 g C₄mim-methyl-oxalat, 1.07 g Acetonitril, 2.51 g Tetrahydrofuran) mit den angegebenen Mengen an Wasser und REE-chloriden versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach der angegebenen Zeit wurden die Phasen per Zentrifugation getrennt und jeweils beide Phasen per ICP-MS-Analytik auf deren REE-Gehalt hin untersucht. Genauere Informationen zur Lesart der Tabelle sind in Abschnitt 7.7 gegeben.

Einwaagen		Ansatz 1		Ansatz 2		Ansatz 3	
Menge IL-Lsg	g	1.891		2.051		2.510	
Wasser /g, Temperatur		0.078, RT		0.049, RT		0.096, RT	
Menge REE		0.066 g LaCl ₃		0.081 g YbCl ₃ (H ₂ O) ₃		0.048 g LaCl ₃ 0.056 g YbCl ₃ (H ₂ O) ₃	
Dauer	erste Trübung	65 h		4 h		-	
	Phasentrennung	8 d		8 d		23 h	
REE	flüssige Phase 1		flüssige Phase 2		flüssige Phase 3		
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	
	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	
La	195.8	17.10	-	-	1433	100.4	
Yb	-	-	62.34	2.288	1003	56.41	
A g	51.52		49.91		52.12		
a g	0.221		0.246		0.253		
B g	52.00		31.36		49.05		
REE	feste Phase 1		feste Phase 2		feste Phase 3		
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	
	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	
La	3316	287.6	-	-	1760	103.6	
Yb	-	-	3888	143.3	2310	109.1	
A g	51.76		50.45		50.53		
a g	0.223		0.242		0.308		
B g	51.84		30.62		49.78		

7.6 Löslichkeitsversuche von Seltenerdmetallen in Ionischen Flüssigkeiten

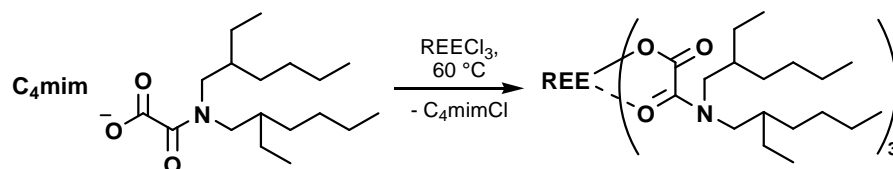
Löslichkeitsversuche von REE in 1,3-Dimethylimidazolium-methyl-oxalat



Um die Löslichkeit von Seltenerdmetallchloriden in 1,3-Dimethylimidazolium-methyl-oxalat zu untersuchen, wurden zu einer definierten Menge IL bei Raumtemperatur verschiedene REECl_3 -Hydrate bis zur Sättigung zugegeben. Die Bemerkungen beruhen auf visuellen Eindrücken bei der Beobachtung der Reaktionsgefäße.

	Menge REECl_3		Menge IL		Dauer	Molverhältnis	Bemerkung
	g	mmol	g	mmol	d	IL zu REE	
$\text{YCl}_3(\text{H}_2\text{O})_x$	0.089	0.26	1.636	8.17	7	31.4	viel ungelöst
$\text{LaCl}_3(\text{H}_2\text{O})_7$	0.119	0.31	1.931	9.65	5	31.1	viel ungelöst
$\text{CeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_7$	0.138	0.37	2.458	12.3	5	33.2	viel ungelöst
$\text{NdCl}_3(\text{H}_2\text{O})_7$	0.152	0.40	1.393	6.96	7	17.4	alles gelöst
$\text{SmCl}_3(\text{H}_2\text{O})_7$	0.243	0.67	1.680	8.39	5	12.5	alles gelöst
$\text{EuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_7$	0.068	0.19	1.810	9.04	7	47.6	viel ungelöst
$\text{ErCl}_3(\text{H}_2\text{O})_7$	0.118	0.31	2.791	13.9	5	44.8	viel ungelöst
$\text{YbCl}_3(\text{H}_2\text{O})_7$	0.024	0.08	2.337	11.7	5	145	viel gelöst

Löslichkeitsversuche von REE in 1-Butyl-3-methylimidazolium-di(2-ethylhexyl)-oxamat



Um die Löslichkeit von Seltenerdmetallchloriden in 1-Butyl-3-methylimidazolium-di(2-ethylhexyl)-oxamat zu untersuchen, wurden zu definierten Mengen IL bei 60 °C verschiedene REECl_3 -Hydrate bis zur Sättigung zugegeben. Je nach Menge an Kristallwasser bildet sich ein Zwei-Phasen-System: Vermutlich wird das entstehende 1-Butyl-3-methylimidazolium-chlorid im Kristallwasser des REECl_3 -Hydrats gelöst, die hydrophobe IL mit gelöstem REE-Kationen bildet die zweite Phase.

		$\text{LaCl}_3(\text{H}_2\text{O})_7$	$\text{CeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_7$	$\text{SmCl}_3(\text{H}_2\text{O})_7$	$\text{ErCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$	$\text{YbCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$
REECl_3	g	0.76	0.41	0.67	0,77	1.14
	mmol	2.06	1.10	1.75	1.92	2.81
Menge IL	g	2.92	2.94	2.84	2.91	3.04
	mmol	6.45	6.50	6.29	6.45	6.73
Molverhältnis IL zu REE		3.1	5.9	3.6	3.4	2.4
Bemerkung					Lösung färbt sich rot	

7.7 Allgemeine Arbeitsvorschriften für alle Extraktionsexperimente mit Seltenerdmetallen

Durchführung der Extraktionsexperimente

Alle wässrigen REE-Stammlösungen wurden in Plastikgefäßen angesetzt und gelagert. Die IL-Stammlösungen wurden in Schlenk-Gefäßen unter Lichtausschluss bei 4 °C gelagert, um den Verlust an Lösungsmittel so gering wie möglich zu halten.

Alle in dieser Arbeit gelisteten Extraktionen wurden nach der gleichen Prozedur durchgeführt:

Das Präparategläschen (Innendurchmesser 12 - 13 mm) wurde mit einem Rührfisch (10 x 3 mm) bestückt und mit der im experimentellen Teil in den Abschnitten 7.5 und 7.8 bis 7.11 angegebenen Menge an IL-Stammlösung (*Menge IL-Lsg / g*) befüllt. Dabei ist jede IL-Stammlösung nummeriert, um die genaue Konzentration der IL in Tabelle 7-4 mit Dichlormethan und in Tabelle 7-6 mit Toluol als organisches Lösungsmittel nachlesen zu können. Die organische Phase wurde anschließend auf das angegebene Gewicht mit dem jeweiligen Lösungsmittel Dichlormethan oder Toluol (*mit LM. aufgefüllt auf g*) aufgefüllt, bevor die angegebenen Mengen an REE-Stammlösung (*Menge REE-Lsg / g*) zugetropft wurden. Auch die REE-Stammlösungen sind nummeriert, um in Tabelle 7-5, Tabelle 7-7 und Tabelle 7-8 die REE-Konzentrationen nachlesen zu können. Nach Zugabe beider Phasen wurden die Extraktionsgefäße verschlossen und auf einem Magnetrührer bei angegebener Temperatur und Dauer bei 1400 Umdrehungen pro Minute gerührt. Nach der Extraktion wurden die Extraktionsgefäße zur Phasentrennung während der angegebenen Zeit stehen gelassen, bevor die organische Phase per Spritze separiert und die wässrige Phase zweimal mit dem verwendeten Lösungsmittel gewaschen wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden dem Aufschluss zugeführt. Die wässrige Phase wurde dem Präparategläschen entnommen. Das Präparategläschen wurde dreimal gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden

verdünnt und der ICP-MS-Analytik zugeführt. Details zur Verdünnungsreihe sind im nächsten Abschnitt zusammengestellt.

Erklärung der tabellarischen Zusammenfassung der Extraktionsexperimente

Die experimentellen Parameter der 2-Phasen-Extraktionen sind tabellarisch zusammengestellt. Im oberen Teil der Tabellen sind die Einwaagen und die Extraktionsbedingungen der einzelnen, für eine Extraktionsserie fortlaufend nummerierten Ansätze angegeben (siehe letzten Abschnitt). Jeder Ansatz entspricht einer Extraktion. In der nächsten Zeile ist der Extraktionsparameter angegeben, der in der jeweiligen Extraktionsserie geändert wurde. Die Effizienz jeder Extraktion wird ebenfalls angegeben. Unterhalb werden die *D*-Werte für jedes einzelne REE jeder Extraktion angegeben.

Unter den *D*-Werten folgen bei allen Experimenten die Messwerte und die resultierenden Mengen an REE der wässrigen und organischen Phasen. Unterhalb dieser Angaben sind die Verdünnungsreihen der jeweiligen Phasen zusammengefasst.

Die Verdünnungsreihen sind wie folgt zu interpretieren:

Zunächst wurde entweder der angegebene Aliquot *d* der Gesamtmenge der Phase D oder - wenn nicht angegeben - die gesamte Probe mit Wasser auf die mit A bezeichnete Menge aufgefüllt. Aus A wurde die unter a angegebene Menge in ein weiteres Gefäß überführt und mit Wasser bis zur Menge B aufgefüllt und der ICP-MS-Analytik zugeführt (obere Berechnung). Um eine ausreichende Verdünnung zu erreichen, wurde ggf. aus B die Menge b in ein drittes Gefäß überführt und erneut mit Wasser auf die angegebene Menge C aufgefüllt und der ICP-MS-Messung zugeführt (untere Berechnung).

$$\text{Messwert des REE in } \mu\text{g/kg} \cdot 10^{-6} \cdot B \cdot \frac{A}{a} \cdot \frac{1}{\text{Molare Masse des REE}} = \text{Menge des REE in mmol}$$

$$\text{Messwert des REE in } \mu\text{g/kg} \cdot 10^{-6} \cdot C \cdot \frac{A}{a} \cdot \frac{B}{b} \cdot \frac{1}{\text{Molare Masse des REE}} = \text{Menge des REE in mmol}$$

Die eingesetzten IL- und REE-Lösungen sind am Anfang des Abschnitts 7.8 für die Extraktionsexperimente mit Dichlormethan (DCM) als organische Phase und am Anfang des Abschnitts 7.9 für Toluol (Tol.) als organische Phase zusammengestellt. Lediglich die Lösungen eines REE in den Extraktionen mit Toluol als org. Phase in Abschnitt 7.9.2 sind den Extraktionsparametern angegliedert, da diese spezifisch für die jeweilige Extraktion sind.

Tabelle 7-3: Erklärung der tabellarischen Zusammenstellung aller Daten einer Extraktion.

Einwaagen		Ansatz 1	
Menge IL-Lsg / g		Einwaage der IL-Lösung mit Nummer um weitere Parameter der IL-Lösung in Tabelle 7-4 (DCM, Dichlormethan als organische Phase) oder in Tabelle 7-6 (Tol., Toluol als organische Phase) einzusehen	
mit LM. aufgefüllt auf g		Einwaage des verwendeten Lösungsmittels zur Verdünnung der organischen Phase	
Menge REE-Lsg g		Einwaage der verwendeten REE-Stammlösung mit Nummer um weitere Parameter der REE-Lösung in Tabelle 7-5 (Dichlormethan als organische Phase) oder in Tabelle 7-7 und Tabelle 7-8 (Tol., Toluol als organische Phase) einzusehen.	
In der Extraktionsserie geänderter Parameter		Angabe des Parameters	
Effizienz / %		Angabe der Effizienz dieser Extraktion	
D-Werte REE		Angabe der aus den ICP-MS-Messungen errechneten D-Werte jedes in der Extraktion verwendeten REE	
REE	wässrige Phase 1		organische Phase 1
	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	Menge REE μmol	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$
REE	Angabe des erhaltenen Messwertes für jedes REE aus der wässrigen Phase	Angabe der aus den Messwerten errechneten Menge jedes REE aus der wässrigen Phase	Angabe des erhaltenen Messwertes für jedes REE aus der organischen Phase
A g	Angabe der Mengen der oben erklärten Verdünnungsreihe zur Berechnung der Menge jedes REE in der wässrigen Phase		Angabe der Mengen der oben erklärten Verdünnungsreihe zur Berechnung der Menge jedes REE in der wässrigen Phase
a g			
B g			
b g			
C g			

Protokoll des Perchlorsäure-Aufschlusses der organischen Phasen nach der Phasentrennung

Der Perchlorsäure-Aufschluss der organischen Phase nach der Phasentrennung wurde bei allen Extraktionsexperimenten durchgeführt, bei denen die Messwerte der organischen Phase in den Tabellen angegeben sind.

Zum Aufschluss der organischen Phase einer Extraktion wurde bei hohen Temperaturen $>400\text{ }^{\circ}\text{C}$ zunächst das Lösungsmittel verdampft, um die Gesamtmenge an organischen Verbindungen so gering wie möglich zu halten. Dies ist für die weiteren Schritte des Aufschlusses aus sicherheitstechnischen Gründen zwingend notwendig.

Zu den organischen Rückständen wurde im zweiten Schritt Schwefelsäure ($\geq 95\%$) in der Hitze ($>400\text{ }^{\circ}\text{C}$) zugegeben, bis ein kohleartiger Rückstand erhalten wurde. Überflüssige Schwefelsäure wurde vollständig verdampft. Abdestillierte Schwefelsäure und entstehende Schwefeloxide wurden mit Druckluft durch drei in Serie geschaltete Gaswaschflaschen, gefüllt mit halbkonzentrierter Schwefelsäure, geleitet.

Im dritten Schritt wurde zur Entfernung der verkohlten organischen Überreste in der Hitze ($>400\text{ }^{\circ}\text{C}$) *langsam* eine Lösung, bestehend aus $\frac{2}{3}$ 70%iger Salpetersäure und $\frac{1}{3}$ 72%iger Perchlorsäure, zugetropft bis alle schwarzen Rückstände abreagiert waren. Die Reaktion verläuft sehr heftig unter diesen extremen Bedingungen, sodass beim Auftreffen der Säurelösung die schwarzen Rückstände verglühen. Übrig bleiben je nach REE in der Probe farblos bis gelbliche REE-Chloride und -Nitrate, die in verdünnter Salpetersäure gelöst, mit Wasser verdünnt und der ICP-MS-Analyse zugeführt werden.

Wichtig bei diesem riskanten Aufschluss ist das langsame Zutropfen der Perchlorsäure-Lösung im dritten Schritt! Wenn die Perchlorsäure-Lösung nicht schnell genug abreagiert und sich eine größere Menge durch zu schnelles Zutropfen im Aufschlussgefäß ansammelt, kann eine explosionsartige Zersetzung folgen! Auch sollte darauf geachtet werden, dass das Aufschlussgefäß nicht direkt die Heizplatte berührt, um Spannungsrisse durch das Abkühlen beim Zutropfen der Perchlorsäure-Lösung zu vermeiden.

7.8 Extraktionen von Seltenerdmetallen im 2-Phasen-System mit Dichlormethan als organische Phase

7.8.1 Bei den Extraktionen mit Dichlormethan verwendete Lösungen

Tabelle 7-4: Einwaagen der verwendeten IL-Lösungen.

IL-Lsg	IL	Menge IL		DCM g	Konz. $\mu\text{mol/g}$
		g	mmol		
IL1	Dimethylimidazolium-di(2-ethylhexyl)-oxamat	8.447	20.62	41.14	415.9
IL2	Butylmethylimidazolium-di(2-ethylhexyl)-oxamat	11.29	25.00	30.08	604.4
IL3	Dodecylmethylimidazolium-di(2-ethylhexyl)-oxamat	9.202	16.32	32.56	390.7
IL4	Tributylphosphonium-(2-ethylhexyl)-oxalat	1.974	4.716	9.433	413.4

Tabelle 7-5: Einwaagen der eingesetzten REE-Lösungen. Die REE-Konzentrationen wurden nicht per ICP-MS-Analytik bestimmt. Um genaue Konzentrationen aus den Einwaagen zu berechnen wurden wasserfreie REE-chloride verwendet.

REE-Lsg	REE	Menge REE		Wasser g	Konz. $\mu\text{mol/g}$
		g	mmol		
REE1	LaCl ₃	1.683	6.862	51.50	129.0
REE2	LaCl ₃	0.739	3.013	24.16	121.1
REE3	EuCl ₃	0.779	3.016	24.01	121.7
REE4	LaCl ₃	0.318	1.295	9.716	129.1

7.8.2 Extraktion eines REE durch Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierten Ionische Flüssigkeiten

Extraktion von La³⁺ durch 1,3-Dimethylimidazolium-di(2-ethylhexyl)-oxamat

Einwaagen		Ansatz 1		Ansatz 2		Ansatz 3		Ansatz 4		Ansatz 5	
Menge IL1-Lsg / g		0.962		1.903		2.876		3.846		4.811	
mit DCM aufgefüllt auf g		4.810		4.803		4.810		4.855		-	
Menge REE1-Lsg / g		3.103		3.104		3.121		3.101		RT / 20 min	
Verhältnis von IL zu REE		1.000		1.976		2.970		3.998		4.999	
D-Wert		0.3845		1.660		32.73		407.4		1939	
Effizienz / %		27.8		62.4		97.0		99.8		99.9	
REE	wässrige Phase 1		wässrige Phase 2		wässrige Phase 3		wässrige Phase 4		wässrige Phase 5		Extr.-Bedingungen: RT / 20 min Phasentrennung: RT / 5 min
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	
	$\mu\text{g / L}$	μmol	$\mu\text{g / L}$	μmol	$\mu\text{g / L}$	μmol	$\mu\text{g / L}$	μmol	$\mu\text{g / L}$	μmol	
La	8045	289.2	4284	150.5	342.0	11.91	27.62	0.980	5.910	0.206	
A g	24.90		25.07		24.99		25.05		24.85		
a g	0.253		0.257		0.258		0.254		0.257		
B g	50.76		50.01		50.06		49.99		50.09		
b g	0.258		0.305		0.256		0.260		0.260		

Mit **b** angegebene Menge wurde zur ICP-MS-Messung abgegeben.

Extraktion von La^{3+} durch 1-Butyl-3-methylimidazolium-di(2-ethylhexyl)-oxamat

Einwaagen		Ansatz 1		Ansatz 2		Ansatz 3		Ansatz 4		Ansatz 5	
Menge IL2-Lsg / g		0.833		1.659		2.484		3.320		4.141	
mit DCM aufgefüllt auf g		3.314		2.496		1.656		0.883		-	
Menge REE2-Lsg / g		4.132		4.137		4.140		4.132		4.133	
Verhältnis von IL zu REE		1.007		2.002		2.996		4.011		5.003	
D-Wert		0.2916		1.323		6.425		1192		520.2	
Effizienz / %		22.6		56.9		86.5		99.9		99.8	
REE	wässrige Phase 1	wässrige Phase 2		wässrige Phase 3		wässrige Phase 4		wässrige Phase 5			
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	
	mg / L	μmol	mg / L	μmol	mg / L	μmol	mg / L	μmol	mg / L	μmol	
La	215.2	387.3	119.8	215.6	37.50	67.53	0.231	0.419	0.534	0.960	
A g	25.00		25.00		25.00		25.04		25.02		
a g	0.999		1.002		1.013		1.005		1.005		

Mit a angegebene Menge wurde zur ICP-MS-Messung abgegeben.

Extraktion von La^{3+} durch 1-Dodecyl-3-methylimidazolium-di(2-ethylhexyl)-oxamat

Einwaagen		Ansatz 1		Ansatz 2		Ansatz 3		Ansatz 4	
Menge IL3-Lsg / g		1.027		2.036		3.080		4.101	
mit DCM aufgefüllt auf g		5.119		5.129		5.150		5.106	
Menge REE1-Lsg / g		3.110		3.093		3.111		3.109	
Molverhältnis von IL : REE		1.000		1.993		2.998		3.994	
D-Wert		0.0801		0.02900		0.6095		0.9256	
Effizienz / %		7.4		22.5		37.9		48.1	
REE	wässrige Phase 1	wässrige Phase 2		wässrige Phase 3		wässrige Phase 4			
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	
	mg / L	μmol	μg / L	μmol	μg / L	μmol	μg / L	μmol	
La	10.43	371.6	8802	309.4	6928	249.3	5847	208.3	
A g	25.31		24.78		25.03		25.33		
a g	0.257		0.254		0.250		0.259		
B g	50.15		50.11		50.01		50.52		
b g	0.254		0.259		0.262		0.277		

Mit b angegebene Menge wurde zur ICP-MS-Messung abgegeben.

Extraktion von Eu^{3+} durch 1-Butyl-3-methylimidazolium-di(2-ethylhexyl)-oxamat

Einwaagen		Ansatz 1		Ansatz 2		Ansatz 3		Ansatz 4		Ansatz 5	
Menge IL2-Lsg / g		0.822		1.724		2.484		3.318		4.136	
mit DCM aufgefüllt auf g		5.621		4.843		3.965		3.133		-	
Menge REE3-Lsg / g		4.129		4.236		4.139		4.128		4.139	
Molverhältnis von IL : REE		0.989		2.021		2.980		3.991		4.963	
D-Wert		0.1971		0.7052		1.920		6.932		291.6	
Effizienz / %		16.5		41.4		65.8		87.4		99.7	
REE	wässrige Phase 1		wässrige Phase 2		wässrige Phase 3		wässrige Phase 4		wässrige Phase 5		Extr.-Bedingungen: RT / 20 min
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	
	mg / L	μmol	mg / L	μmol	mg / L	μmol	mg / L	μmol	μg / L	μmol	
Eu	2332	419.7	1680	302.4	958.2	172.6	351.8	63.28	9545	1.722	
A g	24.99		25.01		25.01		25.01		25.05		
a g	1.066		1.035		1.069		1.014		1.006		

Mit a angegebene Menge wurde zur ICP-MS-Messung abgegeben.

Extraktion von La^{3+} durch Tributylmethylphosphonium-(2-ethylhexyl)-oxalat

Einwaagen		Ansatz 1		Ansatz 2		Ansatz 3		Ansatz 4		Ansatz 5	
Menge IL4-Lsg / g		0.479		0.962		1.387		1.965		1.770	
mit DCM aufgefüllt auf g		2.454		2.509		2.644		2.437		2.842	
Menge REE4-Lsg / g		1.553		1.536		1.489		1.565		1.525	
Molverhältnis von IL : REE		0.987		2.006		2.984		4.020		3.717	
D-Wert		0.0013		0.0592		0.0362		0.3645		0.2207	
Effizienz / %		0.13		5.59		3.49		26.7		18.1	
REE	wässrige Phase 1		wässrige Phase 2		wässrige Phase 3		wässrige Phase 4		wässrige Phase 5		Extr.-Bedingungen: RT / 20 min
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	
	μg / L	μmol	μg / L	μmol	μg / L	μmol	μg / L	μmol	μg / L	μmol	
La	50.27	200.2	45.21	187.1	46.55	185.4	39.91	148.1	39.03	161.2	
A g	24.77		24.69		25.05		25.08		24.73		
a g	0.325		0.323		0.353		0.349		0.342		
B g	49.97		50.76		50.21		49.89		50.74		
b g	0.349		0.339		0.332		0.356		0.321		
C g	50.72		50.19		51.40		51.15		50.20		

7.8.3 2-Phasen-Separation eines Gemisches von mehreren Seltenerdmetallen durch Tributylmethyl-phosphonium-(2-ethylhexyl)-oxalat

Einwaagen			Ansatz 1		Extr.-Bedingungen:	
Menge IL2-Lsg / g			3.612		RT / 20 min	
Menge REE-Lsg / g			2.070		Phasentrennung RT / 5 min	
Molverhältnis IL : REE			4.30			
Effizienz / %			30.6			
REE	REE-6fach-Lösung		wässrige Phase 1			
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	D-Werte	
	µg / L	µmol/g	µg / L	µmol		
La	48.30	29.12	8.86	58.55	0.0293	
Ce	47.13	28.17	7.63	49.99	0.1663	
Nd	47.96	27.85	6.31	40.16	0.4351	
Sm	47.94	26.70	5.37	32.79	0.6856	
Eu	49.02	27.01	5.87	35.46	0.5767	
Yb	60.11	29.09	4.58	24.30	1.478	
A g	48.46	d g	0.106	24.58		
a g	0.276			0.259		
B g	50.87			49.28		
b g	-			0.259		
C g	-			50.91		

7.9 Extraktion von Seltenerdmetallen im 2-Phasen-System mit Toluol als organische Phase

7.9.1 Bei den Extraktionen mit Toluol verwendete Lösungen

Tabelle 7-6: Verwendete IL-Stammlösungen.

IL-Lsg	IL	Menge IL		Toluol g	IL-Konz. $\mu\text{mol} / \text{g}$
		g	mmol		
IL1	Dimethylimidazolium-di(2-ethylhexyl)-oxamat	2.412	5.889	10.24	465.3
IL2	Butylmethylimidazolium-di(2-ethylhexyl)-oxamat	5.982	13.24	14.98	631.8
IL3	(2-Ethylhexyl)methylimidazolium-di(2-ethylhexyl)-oxamat	10.05	19.80	21.56	626.2
IL4	Dimethylimidazolium-di(2-ethylhexyl)-oxamat	3.827	9.343	11.50	609.7
IL5	Butylmethylpyrrolidinium-di(2-ethylhexyl)-oxamat	13.02	28.63	32.21	633.1
IL6	(2-Ethylhexyl)methylimidazolium-di(2-ethylhexyl)-oxamat	16.93	33.35	37.70	610.4
IL7	Tributylphosphonium-di(2-ethylhexyl)-oxamat	8.122	15.33	16.10	632.8
IL8	Dimethylimidazolium-di(2-ethylhexyl)-oxamat	6.067	14.81	17.34	632.8
IL9	Butylmethylimidazolium-di(2-ethylhexyl)-oxamat	10.13	22.44	24.98	638.9
IL10	Dodecylmethylimidazolium-di(2-ethylhexyl)-oxamat	14.51	25.73	26.14	633.0
IL11	Tributylphosphonium-(2-ethylhexyl)-oxalat	2.810	6.714	8.146	612.8
IL12	Tributylphosphonium-(2-ethylhexyl)-oxamat	1.947	4.661	5.743	606.2
IL13	2-Ethylhexyl-(2-ethylhexylamino)-oxoacetat	7.935	25.31	32.12	632.0

Tabelle 7-7: Verwendete wässrige Lösungen mehrerer REE. Die REE-Konzentrationen wurde per ICP-MS-Analytik bestimmt, daher wurden REE-chlorid-Hydrate in Wasser gelöst.
Wenn nicht anders angegeben, liegen die pH-Werte der REE-Lösungen um 4.3.

REE	Lösung REE1		Lösung REE2		Lösung REE3		Lösung REE4	
	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	REE-Konz. $\mu\text{mol} / \text{g}$	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	REE-Konz. $\mu\text{mol} / \text{g}$	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	REE-Konz. $\mu\text{mol} / \text{g}$	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	REE-Konz. $\mu\text{mol} / \text{g}$
La	5.256	15.35	4.087	14.59	9.047	18.96	4.397	15.79
Ce	4.779	13.84	4.052	14.34	9.182	19.08	4.261	15.16
Pr	4.950	14.26	4.171	14.68	9.560	19.75	4.432	15.68
Nd	4.733	13.32	4.022	13.83	9.376	18.93	4.325	14.95
Sm	4.294	11.59	4.168	13.75	9.099	17.62	4.289	14.22
Gd	4.678	12.07	4.244	13.39	9.546	17.68	4.530	14.37
Dy	4.772	11.92	4.300	13.12	9.823	17.60	4.664	14.31
Er	4.985	12.09	4.384	13.00	10.17	17.71	4.702	14.02
Yb	4.670	10.95	4.417	12.66	10.30	17.34	4.650	13.40
d g	0.310		0.310		0.484		0.456	
A g	46.09		46.09		45.87		45.07	
a g	0.785		0.785		0.825		0.298	
B g	45.15		45.15		45.05		45.17	
b g	0.953		0.776		0.810		0.312	
C g	45.29		45.07		45.55		10.21	

REE	Lösung REE5		Lösung REE6		Lösung REE7		Lösung REE8 pH = 3.20	
	Messwert	REE-Konz.	Messwert	REE-Konz.	Messwert	REE-Konz.	Messwert	REE-Konz.
	µg / L	µmol / g	µg / L	µmol / g	µg / L	µmol / g	µg / L	µmol / g
La	48.58	10.20	105.6	10.63	48.58	10.71	48.56	10.29
Ce	49.05	10.21	107.9	10.77	49.05	10.72	49.78	10.46
Pr	50.51	10.45	110.6	10.97	50.51	10.98	51.54	10.77
Nd	52.36	10.58	114.6	11.09	52.36	11.12	55.39	11.30
Sm	56.56	10.97	123.6	11.48	56.56	11.52	59.13	11.58
Eu	53.69	10.30	119.0	10.95	53.69	10.82	55.73	10.80
Gd	69.75	12.93	147.6	13.11	69.75	13.58	71.67	13.42
Tb	53.98	9.904	117.8	10.36	53.98	10.40	56.21	10.41
Dy	65.74	11.80	138.1	11.88	65.74	12.39	67.10	12.15
Ho	60.67	10.73	132.8	11.25	60.67	11.26	64.01	11.42
Er	59.44	10.36	131.0	10.95	59.44	10.88	62.32	10.97
Tm	62.03	10.71	133.3	11.03	62.03	11.24	64.16	11.18
Yb	64.35	10.84	139.2	11.24	64.35	11.39	67.52	11.49
Lu	65.88	10.98	139.8	11.17	65.88	11.53	68.80	11.57
d g	0.146		0.197		0.139		0.131	
A g	45.07		45.36		45.07		45.38	
a g	0.132		0.200		0.132		0.135	
B g	12.51		12.14		12.51		11.44	

REE	Lösung REE9 pH = 2.00		Lösung REE10 pH = 1.50		Lösung REE11 pH = 1.00		Lösung REE12 pH = 0.49	
	Messwert	REE-Konz.	Messwert	REE-Konz.	Messwert	REE-Konz.	Messwert	REE-Konz.
	µg / L	µmol / g	µg / L	µmol / g	µg / L	µmol / g	µg / L	µmol / g
La	48.80	10.38	41.95	8.848	54.29	10.74	40.55	8.409
Ce	49.52	10.44	42.70	8.928	55.36	10.86	41.50	8.531
Pr	51.28	10.75	44.27	9.204	57.37	11.19	42.78	8.745
Nd	55.27	11.32	46.60	9.465	61.76	11.76	45.07	9.000
Sm	58.52	11.49	49.65	9.674	66.02	12.06	48.05	9.205
Eu	55.49	10.78	47.80	9.215	62.05	11.22	46.65	8.842
Gd	71.07	13.35	61.00	11.36	80.38	14.04	59.49	10.90
Tb	55.52	10.32	47.84	8.819	62.38	10.78	46.69	8.462
Dy	66.31	12.05	57.49	10.36	74.61	12.62	55.99	9.924
Ho	63.12	11.30	54.53	9.686	71.01	11.83	53.07	9.268
Er	62.03	10.95	53.21	9.320	69.17	11.36	51.33	8.840
Tm	63.44	11.09	54.37	9.429	71.40	11.61	53.21	9.072
Yb	66.76	11.39	57.94	9.810	75.20	11.94	55.76	9.282
Lu	67.91	11.46	58.56	9.805	76.68	12.04	57.46	9.459
d g	0.132		0.137		0.138		0.137	
A g	45.38		45.58		45.19		45.43	
a g	0.132		0.131		0.133		0.142	
B g	11.20		11.53		11.10		12.34	

7 Experimenteller Teil

REE	Lösung REE13 pH = 3.93		Lösung REE14 pH = 2.68		Lösung REE15 pH = 1.14		Lösung REE16	
	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	REE-Konz. $\mu\text{mol} / \text{g}$	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	REE-Konz. $\mu\text{mol} / \text{g}$	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	REE-Konz. $\mu\text{mol} / \text{g}$	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	REE-Konz. $\mu\text{mol} / \text{g}$
La	80.79	10.41	79.61	10.94	71.73	8.664	56.95	10.98
Ce	82.60	10.55	81.05	11.04	73.03	8.745	57.63	11.01
Pr	84.39	10.72	83.10	11.25	74.79	8.906	59.58	11.32
Nd	86.66	10.75	85.23	11.28	76.24	8.869	62.60	11.62
Sm	93.13	11.09	91.66	11.63	81.84	9.133	67.02	11.93
Eu	90.58	10.67	88.99	11.18	80.58	8.897	63.69	11.22
Gd	111.5	12.69	111.5	13.53	98.52	10.51	82.01	13.96
Tb	88.83	10.01	87.86	10.55	78.68	8.306	63.04	10.62
Dy	105.3	11.60	103.3	12.13	92.54	9.555	77.30	12.74
Ho	100.8	10.94	99.12	11.47	88.67	9.020	71.19	11.56
Er	100.0	10.70	99.05	11.30	89.05	8.932	70.21	11.24
Tm	100.8	10.68	99.59	11.25	89.58	8.897	72.90	11.55
Yb	105.8	10.94	103.5	11.41	92.37	8.956	75.68	11.71
Lu	106.4	10.88	104.6	11.41	94.01	9.015	77.53	11.86
d g	0.158		0.153		0.151		0.142	
A g	45.25		46.04		45.35		45.07	
a g	0.153		0.152		0.168		0.145	
B g	9.569		9.653		9.343		12.24	

REE	Lösung REE17		Lösung REE18		Lösung REE19 NO_3^- -Anion		Lösung REE20	
	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	REE-Konz. $\mu\text{mol} / \text{g}$	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	REE-Konz. $\mu\text{mol} / \text{g}$	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	REE-Konz. $\mu\text{mol} / \text{g}$	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	REE-Konz. $\mu\text{mol} / \text{g}$
La	44.23	10.62	46.04	10.12	45.16	10.40	48.24	41.94
Ce	44.62	10.62	48.12	10.49	47.84	10.92	49.28	42.47
Pr	45.91	10.86	48.89	10.60	46.20	10.48	50.83	43.56
Nd	47.06	10.88	51.19	10.84	49.77	11.03	54.70	45.80
Sm	50.95	11.30	54.97	11.17	50.27	10.69	58.31	46.83
Eu	49.48	10.86	52.24	10.50	53.39	11.23	55.04	43.74
Gd	63.49	13.46	66.59	12.93	59.46	12.09	70.24	53.94
Tb	48.86	10.25	53.35	10.25	57.13	11.50	56.20	42.70
Dy	59.50	12.21	63.42	11.92	55.43	10.91	66.22	49.21
Ho	55.17	11.15	59.95	11.10	56.90	11.03	62.73	45.93
Er	54.08	10.78	58.62	10.71	55.08	10.53	61.40	44.33
Tm	55.97	11.05	60.88	11.01	58.68	11.11	63.02	45.05
Yb	58.21	11.22	62.95	11.11	60.90	11.25	66.89	46.68
Lu	59.51	11.34	65.17	11.38	60.77	11.11	68.05	46.97
d g	0.142		0.129		0.127		0.036	
A g	45.07		45.16		45.51		45.06	
a g	0.119		0.140		0.140		0.125	
B g	12.46		12.23		12.45		12.02	

REE	Lösung REE21		Lösung REE22 pH = 1.29		Lösung REE23 pH = 1.20		Lösung REE24 pH = 1.09	
	Messwert	REE-Konz.	Messwert	REE-Konz.	Messwert	REE-Konz.	Messwert	REE-Konz.
	µg / L	µmol / g	µg / L	µmol / g	µg / L	µmol / g	µg / L	µmol / g
La	39.49	10.21	38.25	9.486	37.81	9.476	36.95	9.691
Ce	41.19	10.55	39.50	9.711	38.69	9.613	38.34	9.969
Pr	42.02	10.71	40.77	9.967	39.77	9.826	39.09	10.11
Nd	43.26	10.77	41.97	10.02	41.21	9.947	40.66	10.27
Sm	46.59	11.12	45.06	10.32	44.22	10.24	43.40	10.52
Eu	44.57	10.53	43.54	9.870	42.24	9.677	41.94	10.05
Gd	55.48	12.67	54.10	11.85	53.01	11.74	51.95	12.04
Tb	45.47	10.27	44.19	9.578	42.90	9.398	42.63	9.772
Dy	53.54	11.83	52.80	11.19	51.01	10.93	51.05	11.45
Ho	50.71	11.04	49.98	10.44	48.55	10.25	48.42	10.70
Er	49.81	10.69	49.22	10.14	47.86	9.962	47.57	10.36
Tm	51.85	11.02	50.83	10.36	49.44	10.19	49.24	10.62
Yb	51.92	10.77	50.95	10.14	49.63	9.985	49.15	10.35
Lu	54.42	11.17	53.59	10.55	52.13	10.37	52.09	10.85
d g	0.121		0.119		0.126		0.118	
A g	45.10		45.13		45.44		45.34	
a g	0.131		0.133		0.126		0.120	
B g	12.54		12.12		12.10		11.39	

REE	Lösung REE25 pH = 0.90		Lösung REE26 pH = 0.76		Lösung REE27		REE28 pH = 3.61	
	Messwert	REE-Konz.	Messwert	REE-Konz.	Messwert	REE-Konz.	Messwert	REE-Konz.
	µg / L	µmol / g	µg / L	µmol / g	µg / L	µmol / g	µg / L	µmol / g
La	42.13	10.08	37.57	9.549	43.09	10.27	56.94	10.62
Ce	43.78	10.38	38.78	9.771	44.88	10.61	59.41	11.00
Pr	44.77	10.55	40.00	10.02	45.54	10.70	60.44	11.10
Nd	46.44	10.70	41.14	10.07	47.40	10.88	64.45	11.13
Sm	49.89	11.02	44.41	10.43	50.89	11.21	69.26	11.51
Eu	48.04	10.50	42.66	9.910	48.88	10.65	64.85	11.03
Gd	61.01	12.89	52.90	11.88	61.62	12.98	83.03	13.11
Tb	48.30	10.10	43.16	9.587	49.10	10.23	66.26	10.70
Dy	57.70	11.80	51.43	11.17	58.13	11.85	76.63	12.29
Ho	54.69	11.02	48.89	10.46	55.09	11.06	73.99	11.61
Er	53.54	10.63	48.22	10.18	54.18	10.73	74.20	11.17
Tm	55.76	10.96	49.81	10.41	56.20	11.02	74.11	11.55
Yb	55.88	10.73	49.74	10.15	57.04	10.92	76.25	11.27
Lu	58.68	11.14	52.60	10.61	59.21	11.21	79.40	11.78
d g	0.126		0.121		0.127		0.115	
A g	45.06		45.30		45.09		45.13	
a g	0.125		0.120		0.130		0.141	
B g	11.61		11.35		12.06		9.284	

7 Experimenteller Teil

REE	Lösung REE29 pH = 0.31		Lösung REE30 pH = 1.06		Lösung REE31 pH = 1.03		Lösung REE32	
	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	REE-Konz. $\mu\text{mol} / \text{g}$	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	REE-Konz. $\mu\text{mol} / \text{g}$	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	REE-Konz. $\mu\text{mol} / \text{g}$	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	REE-Konz. $\mu\text{mol} / \text{g}$
La	53.86	82.24	20.61	69.40	46.87	10.59	35.99	10.62
Ce	55.32	83.74	21.29	71.07	48.93	10.96	37.62	11.00
Pr	54.54	82.09	20.96	69.57	49.78	11.09	38.15	11.10
Nd	60.03	88.27	22.17	71.89	52.81	11.49	39.19	11.13
Sm	66.30	93.52	24.54	76.33	56.48	11.79	42.23	11.51
Eu	63.90	89.19	24.24	74.61	53.40	11.03	40.91	11.03
Gd	76.99	103.8	28.14	83.70	67.29	13.43	50.31	13.11
Tb	62.61	83.56	24.00	70.63	54.30	10.72	41.48	10.70
Dy	64.70	84.45	23.39	67.32	63.14	12.19	48.74	12.29
Ho	69.44	89.30	26.21	74.33	60.96	11.60	46.73	11.61
Er	69.42	88.03	25.17	70.38	61.04	11.45	45.60	11.17
Tm	72.09	90.51	27.38	75.80	61.38	11.40	47.61	11.55
Yb	63.70	78.08	23.39	63.22	61.66	11.18	47.58	11.27
Lu	75.81	91.90	28.62	76.51	65.62	11.77	50.31	11.78
d g	0.184		0.153		0.111		0.118	
A g	30.21		45.12		45.75		45.17	
a g	0.236		0.204		0.115		0.113	
B	8.028		8.194		8.780		12.07	
b	0.214		0.206		-		-	
C g	8.113		8.139		-		-	

REE	Lösung REE33	
	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	REE-Konz. $\mu\text{mol} / \text{g}$
La	74.59	10.65
Ce	75.48	10.69
Pr	78.68	11.08
Nd	82.61	11.36
Sm	86.61	11.43
Eu	81.50	10.64
Gd	106.9	13.48
Tb	84.58	10.56
Dy	97.26	11.87
Ho	92.96	11.18
Er	93.31	11.07
Tm	93.59	10.99
Yb	98.49	11.29
Lu	101.2	11.47
d g	0.133	
A g	45.17	
a g	0.146	
B g	8.533	

Tabelle 7-8: Verwendete Lösungen eines REE-chlorids. Die REE-Konzentrationen wurden per ICP-MS-Analytik bestimmt. Daher wurden REE-chlorid-Hydrate verwendet.

	Aliquot g	A g	a g	B g	b g	C g	Messwert µg / L	Menge REE im Aliquot µmol	REE- Konzentration µmol / g
Ce1	0.308	48.32	0.850	45.10	0.561	45.30	17.53	25.90	84.05
Ce2	0.309	45.20	0.844	45.52	0.860	45.36	32.38	29.71	96.04
Ce3	0.301	45.39	0.258	45.35	0.261	11.10	13.82	33.57	111.5
Er1	0.362	45.05	0.210	9.187	0.190	9.228	50.85	29.17	80.51
Er2	0.402	45.56	0.808	46.41	0.811	45.31	39.14	34.23	85.26
Er3	0.509	45.34	0.519	45.49	0.530	45.36	53.98	109.9	216.0
Er4	0.363	26.64	0.159	9.460	0.154	9.290	53.12	30.46	83.86
Er5	0.355	45.59	0.805	45.22	0.818	46.04	39.96	34.45	96.92
Er6	0.312	45.43	0.298	45.01	0.267	11.05	18.48	31.48	101.0

7.9.2 Extraktion eines Seltenerdmetalls durch Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierte Ionische Flüssigkeiten

Extraktion von Ce³⁺ durch 1,3-Dimethylimidazolium-di(2-ethylhexyl)-oxamat

Einwaagen	Ansatz 1		Ansatz 2		Ansatz 3		Ansatz 4	
Menge IL1-Lsg / g	0.646		1.288		1.921		2.578	
mit Tol. aufgefüllt auf g	3.222		3.228		3.220		3.224	
Menge Ce1-Lsg / g	3.121		3.114		3.093		3.123	
Molverhältnis von IL : REE	1.146		2.289		3.439		4.570	
D-Wert	0.5326		2.500		122.8		1001	
Effizienz / %	35.0		69.1		101		99.9	
	wässrige Phase 1		wässrige Phase 2		wässrige Phase 3		wässrige Phase 4	
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE
	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol
Ce	21.85	172.6	14.00	72.29	4.81	2.127	0.75	0.262
A g	50.44		45.09		45.13		45.29	
a g	0.270		0.269		0.272		0.277	
B g	45.09		45.06		45.01		45.11	
b g	0.344		0.470		5.601		6.814	
C g	45.23		45.12		46.49		45.43	

	organische Phase 1		organische Phase 2		organische Phase 3		organische Phase 4	
	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	Menge REE μmol	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	Menge REE μmol	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	Menge REE μmol	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	Menge REE μmol
Ce	16.41	91.93	20.07	180.8	27.85	261.2	25.58	262.3
A g	44.96		45.31		45.51		45.12	
a g	0.275		0.272		0.289		0.271	
B g	44.88		45.84		46.14		45.33	
b g	0.422		0.273		0.260		0.247	
C g	45.15		45.19		47.10		46.87	

Extraktion von Ce^{3+} durch 1-Butyl-3-methylimidazolium-di(2-ethylhexyl)-oxamat

Einwaagen		Ansatz 1		Ansatz 2		Ansatz 3		Ansatz 4		Extr.-Bedingungen: RT / 20 min Phasentrennung: RT / 5 min
Menge IL2-Lsg / g		0.406		0.800		1.128		1.544		
mit Tol. aufgefüllt auf g		2.503		2.504		2.408		2.300		
Menge Ce2-Lsg / g		2.677		2.636		2.472		2.537		
Molverhältnis von IL : REE		0.998		1.997		3.002		4.003		
D-Wert		0.438		1.725		13.81		312.1		
Effizienz / %		31.7		62.9		94.9		102		
	wässrige Phase 1		wässrige Phase 2		wässrige Phase 3		wässrige Phase 4			
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE		
	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol		
Ce	36.02	185.9	18.98	92.27	4.130	16.34	3.105	0.797		
A g	45.26		45.97		46.00		45.57			
a g	0.360		0.373		0.411		1.647			
B g	45.19		45.15		45.26		45.07			
b g	0.355		0.369		0.416		1.564			
C g	45.15		45.14		45.43		45.12			
	organische Phase 1		organische Phase 2		organische Phase 3		organische Phase 4			
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE		
	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol		
Ce	31.34	81.48	28.59	159.2	37.29	225.3	36.46	248.8		
A g	45.10		45.68		45.30		45.06			
a g	0.500		0.342		0.334		0.307			
B g	45.16		45.30		45.63		45.665			
b g	0.510		0.349		0.330		0.317			
C g	45.62		45.04		45.19		45.14			

Extraktion von Er^{3+} durch 1,3-Dimethylimidazolium-di(2-ethylhexyl)-oxamat

Einwaagen			Ansatz 1		Ansatz 2		Ansatz 3		Ansatz 4		Ansatz 5		Extr.-Bedingungen: RT / 20 min
Menge IL4-Lsg / g			0.339		0.652		0.985		1.313		1.643		
mit Tol. aufgefüllt auf g			2.001		2.002		2.017		2.007		2.013		
Menge Er1-Lsg / g			2.587		2.482		2.502		2.502		2.507		Phasentrennung: RT / 5 min
Molverhältnis von IL : REE			0.993		1.990		2.981		3.975		4.962		
D-Wert			0.426		1.634		17.00		22.45		9.688		
Effizienz / %			30.3		62.6		95.1		93.1		90.1		
	wässrige Phase 1		wässrige Phase 2		wässrige Phase 3		wässrige Phase 4		wässrige Phase 5				
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	
	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	
Er	56.46	148.2	60.73	76.59	25.66	11.27	12.09	8.358	26.60	18.80			
A g	45.25		45.84		45.24		28.48		35.86				
a g	0.155		0.156		0.215		0.151		0.155				
B g	27.17		12.27		7.854		10.31		8.278				
b g	0.170		0.159		0.205		0.153		0.155				
C g	9.416		9.331		9.144		9.112		9.552				
	organische Phase 1		organische Phase 2		organische Phase 3		organische Phase 4		organische Phase 5				
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	
	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	
Er	115.4	18.58	97.38	56.43	94.28	102.6	75.54	83.31	72.72	76.36			
D g	1.345		1.898		1.952		1.846		1.728				
d g	0.398		0.855		1.046		0.819		0.726				
A g	46.21		45.51		45.25		45.40		44.96				
a g	0.362		0.212		0.156		0.151		0.152				
B g	8.161		9.607		10.40		10.40		10.06				
b g	0.368		0.205		0.163		0.158		0.154				
C g	9.555		9.644		9.853		9.342		9.084				

D = Gesamtmenge der organischen Phase. **d** = Aliquot der organischen Phase für die ICP-MS-Messung.

Extraktion von Er^{3+} durch 1-Butyl-3-methylimidazolium-di(2-ethylhexyl)-oxamat

Einwaagen			Ansatz 1		Ansatz 2		Ansatz 3		Ansatz 4		Extr.-Bedingungen: RT / 20 min Phasentrennung: RT / 5 min
Menge IL2-Lsg / g			0.399		0.790		1.179		1.576		
mit Tol. aufgefüllt auf g			2.570		2.722		2.834		2.518		
Menge Er2-Lsg / g			2.881		2.851		2.842		2.847		
Molverhältnis von IL : REE			1.027		2.053		3.073		4.104		
D-Wert			0.3552		1.385		9.163		306.5		
Effizienz / %			27.1		61.6		90.6		99.7		
	wässrige Phase 1		wässrige Phase 2		wässrige Phase 3		wässrige Phase 4				
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE			
	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol			
Er	35.55	187.6	40.27	108.1	111.9	23.97	3.641	0.789			
A g	45.72		46.07		45.58		45.36				
a g	0.321		0.451		1.807		1.690				
B g	45.61		45.06		45.01		45.69				
b g	0.333		0.462		1.433		1.573				
C g	45.15		45.13		45.19		46.53				
	organische Phase 1		organische Phase 2		organische Phase 3		organische Phase 4				
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE			
	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	mmol			
Er	30.51	66.55	37.45	149.7	41.87	219.5	Riss des Glaskolbens beim Aufschluss der organischen Phase.				
A g	45.26		45.15		45.08						
a g	0.492		0.378		0.323						
B g	45.01		46.04		45.13						
b g	0.511		0.371		0.324						
C g	45.08		45.15		45.06						

Extraktion von Er^{3+} durch 1-(2-Ethylhexyl)-3-methylimidazolium-di(2-ethylhexyl)-oxamat

Einwaagen			Ansatz 1		Ansatz 2		Ansatz 3		Ansatz 4		Ansatz 5		Extr.-Bedingungen: RT / 20 min Phasentrennung: RT / 5 min
Menge IL3-Lsg / g			0.340		0.812		1.203		1.603		1.991		
mit DCM aufgefüllt auf g			2.509		2.500		2.508		2.509		2.510		
Menge Er3-Lsg / g			1.253		1.254		1.253		1.251		1.247		
Molverhältnis von IL : REE			0.926		1.881		2.789		3.720		4.636		
D-Wert			0.3149		1.072		1.740		18.64		519.1		
Effizienz / %			23.5		49.9		73.2		94.9		99.2		
REE	wässrige Phase 1		wässrige Phase 2		wässrige Phase 3		wässrige Phase 4		wässrige Phase 5				
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE			
	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol			
Er	36.20	201.6	58.01	125.9	87.42	72.21	39.70	13.68	2.737	0.514			
A	g	45.03	45.20		45.28		45.29		45.48				
a	g	0.317	0.517		0.840		1.289		1.718				
B	g	45.06	46.16		45.39		45.18		45.14				
b	g	0.309	0.507		0.800		1.255		1.719				
C	g	45.03	45.60		45.13		45.77		45.20				

REE	organische Phase 1		organische Phase 2		organische Phase 3		organische Phase 4		organische Phase 5	
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE
	$\mu\text{g} / \text{L}$	μmol	$\mu\text{g} / \text{L}$	μmol	$\mu\text{g} / \text{L}$	μmol	$\mu\text{g} / \text{L}$	μmol	$\mu\text{g} / \text{L}$	μmol
Er	136.9	63.49	199.8	134.9	130.3	197.8	52.47	256.2	41.57	266.9
A g	45.46		45.18		45.68		45.04		45.06	
a g	0.556		0.476		0.421		0.334		0.312	
B g	30.00		23.32		30.09		45.11		45.12	
b g	0.725		0.451		0.387		0.338		0.280	
C g	22.93		23.02		30.06		45.26		46.12	

Extraktion von Er^{3+} durch *N*-Butyl-*N*-methylpyrrolidinium-di(2-ethylhexyl)-oxamat

Einwaagen			Ansatz 1		Ansatz 2		Ansatz 3		Ansatz 4		Extr.-Bedingungen: RT / 20 min Phasentrennung: RT / 5 min
Menge IL5-Lsg / g			0.320		0.649		0.965		1.266		
mit Tol. aufgefüllt auf g			2.006		2.003		2.008		2.014		
Menge Er4-Lsg / g			2.533		2.565		2.550		2.505		
Molverhältnis von IL : REE			0.954		1.910		2.857		3.815		
D-Wert			0.4741		1.730		14.56		509.5		
Effizienz / %			31.4		62.8		96.0		101		
	wässrige Phase 1		wässrige Phase 2		wässrige Phase 3		wässrige Phase 4				
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE			
	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol			
Er	51.41	140.9	59.49	78.09	33.73	14.14	0.641	0.415			
A g	45.84		45.27		40.32		27.91				
a g	0.155		0.153		0.197		0.158				
B g	25.82		12.45		7.635		9.371				
b g	0.157		0.157		0.210		0.150				
C g	9.425		9.397		9.388		9.794				
	organische Phase 1		organische Phase 2		organische Phase 3		organische Phase 4				
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE			
	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol			
Er	96.10	66.82	100.9	135.1	34.96	88.01	33.52	31.56			
	wässrige Phase 1		wässrige Phase 2		wässrige Phase 3		wässrige Phase 4				
D g	-		-		1.974		1.984				
d g	-		-		0.847		0.296				
A g	45.22		44.51		45.28		44.41				
a g	0.182		0.149		0.113		0.164				
B g	8.552		12.29		12.39		10.55				
b g	0.176		0.154		0.121		0.169				
C g	9.624		9.423		10.30		9.316				

D: Gesamtmenge der org. Phase. d: Aliquot der organischen Phase für die ICP-MS-Messung.

Extraktion von Er^{3+} durch Tributylmethylphosphonium-di(2-ethylhexyl)-oxamat

Einwaagen		Ansatz 1		Ansatz 2		Ansatz 3		Ansatz 4		Ansatz 5	
Menge IL7-Lsg / g		0.346		0.696		1.049		1.392		1.742	
mit DCM aufgefüllt auf g		2.002		2.017		2.000		2.007		2.043	
Menge Er5-Lsg / g		1.976		1.986		2.000		2.005		1.986	
Molverhältnis von IL : REE		1.145		2.287		3.424		4.532		5.727	
D-Wert		0.4706		1.750		8.474		342.6		192.8	
Effizienz / %		31.6		67.3		91.3		98.7		81.9	
REE	wässrige Phase 1		wässrige Phase 2		wässrige Phase 3		wässrige Phase 4		wässrige Phase 5		
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	
	$\mu\text{g} / \text{L}$	μmol	$\mu\text{g} / \text{L}$	μmol	$\mu\text{g} / \text{L}$	μmol	$\mu\text{g} / \text{L}$	μmol	$\mu\text{g} / \text{L}$	μmol	
Er	19.72	128.6	45.23	74.08	24.27	20.87	1.350	0.560	2.927	0.818	
A g	45.85		45.05		45.10		45.00		45.34		
a g	0.293		0.595		0.805		1.210		1.417		
B g	45.15		45.22		45.05		45.26		45.02		
b g	0.292		0.570		0.799		1.107		1.390		
C g	45.11		45.58		45.52		45.58		45.09		
REE	organische Phase 1		organische Phase 2		organische Phase 3		organische Phase 4		organische Phase 5		
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	
	$\mu\text{g} / \text{L}$	μmol	$\mu\text{g} / \text{L}$	μmol	$\mu\text{g} / \text{L}$	μmol	$\mu\text{g} / \text{L}$	μmol	$\mu\text{g} / \text{L}$	μmol	
Er	307.5	60.46	474.0	129.6	402.7	177.0	361.9	191.7	254.9	157.6	
A g	46.36		45.10		45.04		45.17		45.14		
a g	1.719		1.420		1.130		1.027		0.947		
B g	45.67		45.28		45.16		45.10		45.28		
b g	1.695		1.497		1.108		1.010		0.948		
C g	45.29		47.63		45.27		45.10		45.43		

7.9.3 Konkurrenzexperiment in Toluol

Die Konkurrenzsituation zwischen einem leichten REE (Ce^{3+}) und einem schweren REE (Er^{3+}) wurde in beiden möglichen Kombinationen durchgeführt: Eine Ce^{3+} beladene organische Phase in Konkurrenz zu einer wässrigen Er^{3+} -Lösung und umgekehrt. Die Ansätze 1 und 3 waren nötig, um eine Ce^{3+} bzw. eine Er^{3+} beladene organische Phase für die Konkurrenzexperimente zu generieren. Daher wird die REE-Menge beider organischer Phasen 1 und 3 als Konzentration angegeben. Die eigentlichen Konkurrenzexperimente sind die Ansätze 2 und 4. Die Tabellen sind nach der Beschreibung in Abschnitt 7.7 zu lesen. Genaue Angaben zu beiden REE-Lösungen Ce3 und Er6 sind in Tabelle 7-8 enthalten.

Austausch von Ce^{3+} gegen Er^{3+} in der organischen Phase

Einwaagen		Ansatz 1		Ansatz 2		Extr.-Bedingungen:			
Menge IL-Lsg / g		IL5 / 0.809		1.828 g der org. Phase von Ansatz 1		RT / 60 min			
mit Tol. aufgefüllt auf g		2.304		-		Phasentrennung:			
Menge REE-Lsg / g		Ce3 / 2.566		Er6 / 2.062		RT / 5 min			
	wässrige Phase 1		organische Phase 1		wässrige Phase 2		organische Phase 2		
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	
	µg / L	µmol	µg / L	µmol / g	µg / L	µmol	µg / L	µmol	
Ce	41.61	112.2	-	79.78*	66.88	132.5	67.62	15.16	
Er	-	-	-	-	71.98	119.5	492.7	92.53	
A g	45.98		Riss des Glaskolbens beim Aufschluss der organischen Phase.		45.78		45.86	D g	1.735
a g	0.251				0.264		0.374	d g	0.306
B g	45.53				45.46		45.11		
b g	0.265				0.261		-		
C g	12.02				9.195		-		

* Berechnet aus der Massenbilanz.

Austausch von Er^{3+} gegen Ce^{3+} in der organischen Phase

Einwaagen		Ansatz 3		Ansatz 4		Extr.-Bedingungen:			
Menge IL-Lsg / g		IL5 / 0.793		1.899 g der org. Phase von Ansatz 3		RT / 60 min			
mit Tol. aufgefüllt auf g		2.301		-		Phasentrennung:			
Menge REE-Lsg / g		Er6 / 2.499		Ce3 / 2.119		RT / 5 min			
	wässrige Phase 3		organische Phase 3		wässrige Phase 4		organische Phase 4		
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	
	µg / L	µmol	µg / L	µmol / g	µg / L	µmol	µg / L	µmol	
Ce	-	-	-	-	104.8	204.9	108.1	27.65	
Er	54.20	117.2		60.59*	32.89	53.87	279.4	59.86	
A g	45.48		Siedeverzüge beim Aufschluss der organischen Phase.		45.05		45.12	D g	1.820
a g	0.264				0.265		0.346	d g	0.300
B g	45.41				45.14		45.31		
b g	0.264				0.253		-		
C g	12.21				9.030		-		

* Berechnet aus der Massenbilanz.

7.9.5 Separation von Seltenerdmetallen durch selektive Extraktion im 2-Phasen-System

Einfluss des Anions der Ionischen Flüssigkeit auf die Extraktion

Einwaagen		Ansatz 1	Ansatz 2	Ansatz 3	Ansatz 4			
Menge IL-Lsg / g		IL11 / 0.153	IL12 / 0.155	IL13 / 0.145	IL6 / 0.131 IL13 / 0.040			
mit Tol. aufgefüllt auf g		1.506	1.509	1.505	1.503	Extr.-Bedingungen: RT / 20 min		
Menge REE5-Lsg	g	2.019	2.023	1.966	2.259			
Molverhältnis von IL : REE		0.308	0.308	0.308	0.309	Phasentrennung: RT / 3 min		
Effizienz / %		6.2	8.9	6.5	7.1			
D-Werte	La	0.0325	0.0376	0.0766	0.0049			
	Ce	0.0581	0.0705	0.0499	0.0105			
	Pr	0.0778	0.1008	0.0464	0.0170			
	Nd	0.0875	0.1245	0.0507	0.0227			
	Sm	0.1198	0.1636	0.0998	0.0459			
	Eu	0.1087	0.1468	0.0546	0.0507			
	Gd	0.0738	0.0982	0.0505	0.0377			
	Tb	0.0657	0.0848	0.0466	0.0567			
	Dy	0.0560	0.0750	0.0480	0.0726			
	Ho	0.0441	0.0685	0.0546	0.0785			
	Er	0.0377	0.0691	0.1275	0.1017			
	Tm	0.0355	0.0795	0.0412	0.1443			
	Yb	0.0394	0.0979	0.1682	0.2085			
	Lu	0.0352	0.1025	0.0496	0.2274			
REE	wässrige Phase 1		wässrige Phase 2		wässrige Phase 3		wässrige Phase 4	
	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol
La	12.64	21.81	14.28	21.31	13.13	19.32	15.11	24.00
Ce	12.54	21.45	13.96	20.66	13.42	19.58	15.28	24.06
Pr	12.59	21.42	13.95	20.52	13.72	19.90	15.61	24.44
Nd	12.52	20.80	13.68	19.66	13.86	19.64	15.70	24.01
Sm	12.88	20.53	14.00	19.30	14.72	20.01	16.30	23.92
Eu	12.73	20.08	13.94	19.02	14.48	19.48	15.90	23.08
Gd	16.32	24.88	18.09	23.85	18.01	23.41	20.03	28.10
Tb	13.66	20.60	15.34	20.01	14.86	19.11	16.33	22.67
Dy	15.54	22.92	17.28	22.05	16.67	20.97	17.99	24.42
Ho	15.93	23.15	17.60	22.12	16.94	21.00	18.01	24.09
Er	15.38	22.04	16.89	20.94	16.24	19.85	17.10	22.55
Tm	16.22	23.01	17.60	21.60	17.13	20.73	17.14	22.38
Yb	15.81	21.90	16.94	20.30	16.74	19.78	15.88	20.25
Lu	17.12	23.45	18.42	21.83	18.14	21.19	16.99	21.42
A g	45.62		45.15		45.19		45.31	
a g	0.201		0.215		0.217		0.213	
B g	22.45		22.33		22.44		22.75	
b g	0.204		0.214		0.215		0.201	
C g	9.626		9.428		9.428		9.173	

REE	organische Phase 1		organische Phase 2		organische Phase 3		organische Phase 4	
	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol
La	2.326	0.708	5.404	0.801	18.53	1.480	0.272	0.117
Ce	4.134	1.247	9.907	1.456	12.33	0.976	0.595	0.254
Pr	5.556	1.667	14.15	2.068	11.74	0.924	0.982	0.416
Nd	6.208	1.819	17.15	2.449	12.94	0.995	1.319	0.546
Sm	8.749	2.460	23.05	3.157	27.08	1.998	2.766	1.098
Eu	7.846	2.183	20.60	2.792	14.57	1.064	2.980	1.170
Gd	6.826	1.835	17.88	2.342	16.75	1.182	2.789	1.058
Tb	5.091	1.354	13.10	1.698	12.75	0.890	3.424	1.286
Dy	4.932	1.283	13.05	1.654	14.73	1.006	4.826	1.772
Ho	3.984	1.021	12.13	1.515	17.03	1.146	5.225	1.891
Er	3.290	0.832	11.75	1.447	38.15	2.530	6.428	2.293
Tm	3.269	0.818	14.09	1.718	13.00	0.854	9.141	3.229
Yb	3.529	0.862	16.69	1.987	51.87	3.326	12.24	4.221
Lu	3.420	0.826	19.01	2.238	16.58	1.051	14.28	4.871
A g	47.33		46.98		46.85		48.23	
a g	0.308		0.416		0.445		0.233	
B g	9.538		9.012		5.407		8.856	
b g	0.301		0.419		0.432		0.254	
C g	8.687		8.494		8.422		8.258	

Die Extraktion mit mP_{444} -di(2-ethylhexyl)-oxamat entspricht Ansatz 5 im nächsten Abschnitt:
Einfluss des Kations der Ionischen Flüssigkeit auf die Extraktion.

Einfluss des Kations der Ionischen Flüssigkeit auf die Selektivität

Einwaagen		Ansatz 1	Ansatz 2	Ansatz 3	Ansatz 4	Extr.-Bedingungen: RT / 20 min
Menge IL-Lsg / g		IL8 / 0.145	IL9 / 0.141	IL3 / 0.143	IL5 / 0.144	
mit Tol. aufgefüllt auf g		2.005	2.001	2.006	2.002	Phasentrennung: RT / 3 min
Menge REE-Lsg / g		REE5 / 1.976	REE5 / 1.941	REE5 / 1.920	REE16 / 1.964	
Kation		C ₁ mim	C ₄ mim	C ₈ mim	C ₄ mpyr	
Molverhältnis von IL : REE		0.299	0.298	0.299	0.285	
Effizienz / %		9.8	10.1	9.9	10.1	
D-Werte	La	0.0193	0.0155	0.0098	0.0154	
	Ce	0.0292	0.0261	0.0176	0.0262	
	Pr	0.0392	0.0377	0.0257	0.0375	
	Nd	0.0498	0.0480	0.0339	0.0481	
	Sm	0.0925	0.0930	0.0688	0.0931	
	Eu	0.0911	0.0932	0.0726	0.0942	
	Gd	0.0706	0.0691	0.0554	0.0696	
	Tb	0.0935	0.0945	0.0824	0.0948	
	Dy	0.1094	0.1107	0.1049	0.1128	
	Ho	0.1132	0.1167	0.1155	0.1164	
	Er	0.1416	0.1446	0.1499	0.1470	
	Tm	0.1940	0.2013	0.2153	0.2025	
	Yb	0.2673	0.2822	0.3120	0.2859	
	Lu	0.2925	0.3065	0.3403	0.3079	

7 Experimenteller Teil

REE	wässrige Phase 1		wässrige Phase 2		wässrige Phase 3		wässrige Phase 4	
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE
	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol
La	9.484	21.26	9.128	20.98	10.47	21.34	10.45	22.31
Ce	9.473	21.05	9.085	20.70	10.39	20.99	10.28	21.77
Pr	9.724	21.49	9.329	21.13	10.78	21.66	10.60	22.32
Nd	9.558	20.63	9.249	20.47	10.53	20.68	10.37	21.33
Sm	9.806	20.31	9.497	20.16	10.93	20.58	10.66	21.02
Eu	9.465	19.40	9.124	19.17	10.57	19.69	10.26	20.03
Gd	12.16	24.08	11.84	24.05	13.46	24.24	13.39	25.25
Tb	9.55	18.71	9.247	18.57	10.69	19.05	10.57	19.72
Dy	10.98	21.04	10.66	20.94	12.07	21.03	12.03	21.95
Ho	10.75	20.29	10.24	19.82	11.66	20.02	11.73	21.08
Er	10.10	18.81	9.763	18.63	11.01	18.64	11.04	19.57
Tm	9.919	18.28	9.609	18.16	10.76	18.04	10.91	19.15
Yb	9.206	16.57	8.874	16.37	9.814	16.06	10.01	17.15
Lu	9.673	17.22	9.325	17.01	10.36	16.76	10.64	18.03
A g	45.29		45.79		45.86		45.35	
a g	0.199		0.202		0.201		0.195	
B g	25.34		25.936		25.97		25.53	
b g	0.181		0.186		0.192		0.192	
C g	9.763		10.10		9.188		9.627	
REE	organische Phase 1		organische Phase 2		organische Phase 3		organische Phase 4	
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE
	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol
La	0.298	0.411	0.249	0.325	0.307	0.210	0.357	0.343
Ce	0.450	0.615	0.417	0.540	0.547	0.370	0.600	0.571
Pr	0.620	0.842	0.618	0.797	0.827	0.556	0.883	0.836
Nd	0.774	1.027	0.780	0.983	1.067	0.701	1.110	1.026
Sm	1.475	1.878	1.553	1.876	2.244	1.415	2.206	1.957
Eu	1.403	1.768	1.494	1.787	2.290	1.429	2.148	1.886
Gd	1.396	1.699	1.438	1.661	2.227	1.343	2.073	1.758
Tb	1.453	1.750	1.536	1.756	2.631	1.570	2.227	1.869
Dy	1.954	2.302	2.074	2.319	3.783	2.207	3.016	2.476
Ho	1.979	2.298	2.100	2.313	4.022	2.313	3.035	2.455
Er	2.328	2.664	2.480	2.694	4.929	2.795	3.608	2.878
Tm	3.131	3.548	3.399	3.656	6.919	3.884	4.911	3.878
Yb	4.003	4.429	4.400	4.620	9.142	5.010	6.361	4.905
Lu	4.602	5.035	5.022	5.215	10.52	5.703	7.281	5.552
A g	42.63		42.72		43.96		47.62	
a g	0.183		0.185		0.226		0.194	
B g	12.56		12.52		10.96		10.91	
b g	0.152		0.153		0.213		0.194	
C g	9.959		9.586		9.474		9.646	

Einwaagen			Ansatz 5			Ansatz 6			Extr.-Bedingungen: RT / 20 min
Menge IL-Lsg / g			IL7 / 0.142			IL10 / 0.148			
mit Tol. aufgefüllt auf g			2.002			2.004			Phasentrennung: RT / 3 min
Menge REE-Lsg / g			REE17 / 1.927			REE5 / 2.024			
Kation			mP ₄₄₄			C ₁₂ mim			
Molverhältnis von IL : REE			0.297			0.296			
Effizienz / %			8.2			6.5			
D-Werte		La	0.0086	Tb	0.0758	La	0.0033	Tb	0.0335
		Ce	0.0168	Dy	0.0947	Ce	0.0033	Dy	0.0555
		Pr	0.0253	Ho	0.0988	Pr	0.0039	Ho	0.0712
		Nd	0.0337	Er	0.1275	Nd	0.0079	Er	0.1067
		Sm	0.0256	Tm	0.1812	Sm	0.0104	Tm	0.1632
		Eu	0.0717	Yb	0.2539	Eu	0.0153	Yb	0.2559
		Gd	0.0537	Lu	0.2768	Gd	0.0151	Lu	0.2840
REE	wässrige Phase 5		organische Phase 5		wässrige Phase 6		organische Phase 6		
	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	
La	10.20	20.98	0.235	0.180	12.97	22.72	0.134	0.074	
Ce	10.17	20.74	0.459	0.349	13.12	22.79	0.136	0.075	
Pr	10.52	21.34	0.713	0.539	13.44	23.21	0.164	0.090	
Nd	10.33	20.46	0.933	0.689	13.53	22.83	0.336	0.179	
Sm	10.65	20.24	0.730	0.517	14.35	23.23	0.471	0.241	
Eu	10.26	19.29	1.973	1.383	14.00	22.42	0.677	0.343	
Gd	13.20	23.98	1.900	1.287	17.27	26.73	0.828	0.405	
Tb	10.51	18.90	2.137	1.433	14.21	21.76	1.505	0.728	
Dy	11.90	20.93	3.025	1.983	15.51	23.23	2.727	1.290	
Ho	11.58	20.06	3.069	1.982	15.36	22.67	3.462	1.614	
Er	10.98	18.76	3.755	2.392	14.24	20.72	4.809	2.210	
Tm	10.70	18.10	5.202	3.280	14.20	20.46	7.339	3.339	
Yb	9.87	16.29	6.719	4.137	12.69	17.85	10.28	4.567	
Lu	10.41	17.00	7.730	4.707	13.47	18.74	12.11	5.320	
A g	45.12		44.53		45.14		47.42		
a g	0.207		0.206		0.212		0.233		
B g	26.35		10.63		25.70		9.128		
b g	0.192		0.204		0.204		0.222		
C g	9.5383		9.4527		9.0670		9.1768		

Einfluss der Extraktionsdauer auf die Selektivität

Einwaagen		Ansatz 1	Ansatz 2	Ansatz 3	Ansatz 4	Ansatz 5	Extr.-Bedingungen: RT			
Menge IL3-Lsg /g		0.129	0.131	0.131	0.131	0.138				
mit Tol. aufgefüllt auf g		1.250	1.250	1.254	1.254	1.005	Phasentrennung: RT			
Menge REE-Lsg / g		REE7 / 2.324	REE7 / 2.382	REE7 / 2.360	REE7 / 2.352	REE6 / 2.480				
Extr.-/Phasentr.-dauer		5 / 2 min	10 / 2 min	15 / 2 min	20 / 2 min	30 / 5 min				
Molverhältnis von IL : REE		0.218	0.217	0.220	0.220	0.222				
Effizienz / %		7.6	8.3	7.8	8.4	6.1				
D-Werte	La	0.0085	0.0222	0.0140	0.0178	0.0089				
	Ce	0.0154	0.0285	0.0203	0.0246	0.0132				
	Pr	0.0234	0.0352	0.0270	0.0319	0.0184				
	Nd	0.0298	0.0417	0.0336	0.0387	0.0228				
	Sm	0.0570	0.0662	0.0583	0.0656	0.0413				
	Eu	0.0617	0.0702	0.0625	0.0698	0.0453				
	Gd	0.0464	0.0568	0.0490	0.0545	0.0346				
	Tb	0.0665	0.0749	0.0673	0.0739	0.0502				
	Dy	0.0815	0.0883	0.0818	0.0883	0.0612				
	Ho	0.0872	0.0952	0.0890	0.0935	0.0674				
	Er	0.1127	0.1168	0.1131	0.1165	0.0831				
	Tm	0.1586	0.1613	0.1564	0.1640	0.1217				
Yb	0.2266	0.2234	0.2221	0.2298	0.1711					
	Lu	0.2460	0.2430	0.2460	0.2507	0.1901				
REE	wässrige Phase 1		wässrige Phase 2		wässrige Phase 3		wässrige Phase 4		wässrige Phase 5	
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE
	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol
La	8.564	25.02	8.828	25.65	8.724	25.61	9.352	25.77	2.670	28.06
Ce	8.577	24.85	8.857	25.51	8.717	25.37	9.369	25.59	2.679	27.91
Pr	8.749	25.20	9.095	26.05	8.992	26.02	9.690	26.32	2.748	28.47
Nd	8.691	24.46	9.020	25.23	8.898	25.16	9.583	25.42	2.758	27.91
Sm	9.100	24.56	9.404	25.24	9.273	25.15	9.960	25.35	2.858	27.75
Eu	8.826	23.57	9.123	24.23	8.996	24.14	9.650	24.30	2.720	26.12
Gd	11.21	28.92	11.62	29.83	11.46	29.71	12.42	30.21	3.469	32.20
Tb	8.880	22.68	9.167	23.28	9.067	23.27	9.818	23.64	2.794	25.66
Dy	10.22	25.53	10.62	26.37	10.45	26.23	11.25	26.49	3.105	27.89
Ho	9.872	24.29	10.18	24.90	10.04	24.82	10.96	25.44	3.071	27.18
Er	9.452	22.94	9.845	23.75	9.652	23.53	10.48	23.99	3.003	26.20
Tm	9.408	22.60	9.685	23.13	9.599	23.17	10.31	23.36	2.912	25.16
Yb	8.764	20.56	9.044	21.09	8.906	20.99	9.618	21.27	2.791	23.55
Lu	9.305	21.59	9.589	22.12	9.387	21.88	10.15	22.20	2.856	23.82
A g	45.05		45.66		45.38		45.13		45.35	
a g	0.184		0.186		0.189		0.196		0.135	
B g	31.10		31.74		32.21		31.75		46.21	
b g	0.187		0.190		0.189		0.189		0.129	
C g	9.954		9.824		9.997		9.905		12.07	

REE	organische Phase 1		organische Phase 2		organische Phase 3		organische Phase 4		organische Phase 5	
	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol
La	0.340	0.212	0.935	0.569	0.590	0.359	0.796	0.459	0.315	0.249
Ce	0.619	0.383	1.205	0.727	0.855	0.516	1.101	0.629	0.470	0.368
Pr	0.960	0.590	1.531	0.918	1.169	0.702	1.477	0.839	0.673	0.523
Nd	1.213	0.729	1.797	1.052	1.441	0.845	1.772	0.983	0.837	0.636
Sm	2.432	1.401	2.976	1.672	2.606	1.466	3.126	1.664	1.573	1.146
Eu	2.552	1.455	3.058	1.700	2.709	1.508	3.223	1.697	1.642	1.184
Gd	2.436	1.342	3.154	1.694	2.706	1.455	3.235	1.646	1.599	1.114
Tb	2.765	1.507	3.278	1.742	2.942	1.566	3.471	1.747	1.868	1.288
Dy	3.904	2.081	4.480	2.329	4.121	2.145	4.749	2.338	2.529	1.706
Ho	4.035	2.119	4.630	2.371	4.307	2.209	4.905	2.380	2.758	1.832
Er	4.989	2.584	5.493	2.774	5.263	2.661	5.842	2.795	3.323	2.177
Tm	6.990	3.585	7.465	3.733	7.240	3.625	8.088	3.831	4.721	3.063
Yb	9.305	4.659	9.652	4.711	9.535	4.661	10.57	4.887	6.361	4.029
Lu	10.73	5.311	11.13	5.374	11.13	5.382	12.17	5.566	7.231	4.529
A g	44.44		43.76		44.50		42.96		45.22	
a g	0.224		0.227		0.231		0.228		0.228	
B g	10.54		10.53		10.51		10.34		11.34	
b g	0.221		0.223		0.221		0.228		0.201	
C g	9.148		9.273		9.227		9.372		9.797	

Einwaagen		Ansatz 6				Ansatz 7				Extr.-Bedingungen: RT	
Menge IL3-Lsg / g		0.127				0.146					
mit Tol. aufgefüllt auf g		1.252				1.001				Phasentrennung: RT	
Menge REE-Lsg / g		RE7 / 2.298				RE6 / 2.610					
Extr.-/Phasentr.-dauer		60 / 2 min				150 / 5 min					
Molverhältnis von IL : REE		0.218				0.223					
Effizienz / %		8.2				8.3					
D-Werte	La	0.0186	Tb	0.0722	La	0.0291	Tb	0.0770			
	Ce	0.0251	Dy	0.0855	Ce	0.0350	Dy	0.0900			
	Pr	0.0327	Ho	0.0928	Pr	0.0406	Ho	0.0975			
	Nd	0.0383	Er	0.1129	Nd	0.0460	Er	0.1166			
	Sm	0.0632	Tm	0.1559	Sm	0.0675	Tm	0.1563			
	Eu	0.0683	Yb	0.2221	Eu	0.0717	Yb	0.2136			
	Gd	0.0528	Lu	0.2394	Gd	0.0598	Lu	0.2319			

REE	wässrige Phase 6		organische Phase 6		wässrige Phase 7		organische Phase 7	
	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol
La	8.339	25.08	0.723	0.466	2.959	28.19	1.052	0.822
Ce	8.318	24.80	0.975	0.623	2.930	27.67	1.251	0.969
Pr	8.416	24.95	1.283	0.816	3.014	28.31	1.494	1.150
Nd	8.511	24.65	1.519	0.943	3.027	27.78	1.697	1.276
Sm	8.815	24.49	2.600	1.549	3.076	27.07	2.533	1.827
Eu	8.510	23.40	2.711	1.598	2.953	25.72	2.584	1.845
Gd	11.07	29.41	2.727	1.553	3.783	31.84	2.758	1.902
Tb	8.618	22.65	2.902	1.635	3.047	25.37	2.863	1.954
Dy	9.955	25.59	3.970	2.188	3.382	27.54	3.713	2.479
Ho	9.554	24.20	4.134	2.245	3.336	26.77	3.969	2.610
Er	9.273	23.16	4.884	2.616	3.148	24.91	4.477	2.903
Tm	9.207	22.77	6.696	3.550	3.162	24.77	6.031	3.872
Yb	8.485	20.49	8.789	4.549	2.983	22.82	7.775	4.873
Lu	9.047	21.60	10.10	5.171	3.087	23.35	8.737	5.417

7 Experimenteller Teil

	wässrige Phase 6	organische Phase 6	wässrige Phase 7	organische Phase 7
A g	45.48	44.56	45.23	46.16
a g	0.185	0.227	0.154	0.221
B g	32.79	10.77	46.47	10.90
b g	0.184	0.224	0.124	0.200
C g	9.515	9.495	12.00	9.505

Einwaagen	Ansatz 8	Ansatz 9	Ansatz 10	Ansatz 11	Ansatz 12	
Menge IL6-Lsg / g	0.128	0.122	0.123	0.126	0.127	Extr.-Bedingungen: RT
mit Tol. aufgefüllt auf g	1.520	1.509	1.502	1.502	1.502	
Menge REE5-Lsg / g	2.249	2.140	2.156	2.204	2.215	Phasentrennung: RT / 2 min
Extraktionsdauer	7.5 min	12.5 min	17.5 min	35 min	100 min	
Molverhältnis von IL : REE	0.229	0.231	0.231	0.213	0.214	
Effizienz / %	10.8	9.8	10.3	11.2	13.2	
D-Werte	La	0.0158	0.0145	0.0158	0.0157	0.0358
	Ce	0.0295	0.0200	0.0303	0.0221	0.0405
	Pr	0.0395	0.0255	0.0324	0.0347	0.0568
	Nd	0.0684	0.0513	0.0686	0.0666	0.0855
	Sm	0.1460	0.1156	0.1552	0.1381	0.1658
	Eu	0.1225	0.0927	0.1170	0.1137	0.1374
	Gd	0.1029	0.0940	0.1138	0.1125	0.1321
	Tb	0.0744	0.0654	0.0650	0.0805	0.1136
	Dy	0.1576	0.1476	0.1518	0.1995	0.2010
	Ho	0.1178	0.1093	0.1000	0.1213	0.1518
	Er	0.1118	0.1073	0.0968	0.1193	0.1651
	Tm	0.2082	0.1998	0.1840	0.2130	0.2530
	Yb	0.3075	0.2972	0.2921	0.3249	0.3589
	Lu	0.2844	0.2735	0.2581	0.2975	0.3370

REE	wässrige Phase 8		wässrige Phase 9		wässrige Phase 10		wässrige Phase 11		wässrige Phase 12	
	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol
La	53.01	22.58	50.48	21.51	48.57	21.64	45.96	22.13	51.88	21.81
Ce	52.81	22.30	50.69	21.41	48.35	21.36	46.11	22.01	52.14	21.73
Pr	53.86	22.61	51.92	21.81	49.69	21.82	46.91	22.26	52.87	21.91
Nd	54.32	22.28	52.50	21.54	49.76	21.35	47.17	21.87	53.35	21.60
Sm	54.71	21.53	53.45	21.04	49.73	20.47	47.76	21.24	53.67	20.84
Eu	53.02	20.64	51.80	20.17	48.82	19.88	46.33	20.39	52.22	20.07
Gd	70.10	26.37	67.21	25.30	63.60	25.03	60.25	25.62	68.15	25.31
Tb	55.69	20.73	53.41	19.89	51.48	20.05	48.01	20.20	53.62	19.70
Dy	62.95	22.92	60.39	21.99	57.97	22.08	52.67	21.68	60.55	21.76
Ho	60.16	21.58	57.65	20.69	56.01	21.02	51.99	21.08	58.26	20.63
Er	59.26	20.96	56.59	20.02	55.04	20.37	51.03	20.40	56.43	19.70
Tm	56.91	19.93	54.50	19.09	53.21	19.49	49.14	19.45	54.76	18.93
Yb	54.55	18.65	52.29	17.88	50.58	18.09	46.67	18.04	52.38	17.68
Lu	56.85	19.22	54.53	18.45	53.18	18.81	48.79	18.65	54.50	18.19
A g	30.19		30.11		30.88		31.32		30.76	
a g	0.152		0.155		0.160		0.161		0.166	
B g	6.081		6.004		6.074		6.418		6.079	
b g	0.168		0.164		0.153		0.155		0.156	
C g	8.259		8.291		8.098		8.265		8.047	

Bei dieser Messreihe wurden die organischen Phasen nicht auf deren REE-Gehalt hin untersucht.
Der REE-Gehalt der organischen Phase wurde über die Massenbilanz berechnet.

Einfluss des molaren Verhältnisses von Ionischer Flüssigkeit zu Seltenerdmetall auf die Extraktion

Einwaagen		Ansatz 1	Ansatz 2	Ansatz 3	Ansatz 4	Ansatz 5	Extr.-Bedingungen: RT / 20 min Phasentrennung: RT / 5 min			
Menge IL2-Lsg / g		0.174	0.309	0.635	0.635	0.930				
mit Tol. aufgefüllt auf g		1.972	2.005	2.788	2.788	2.719				
Menge REE-Lsg / g		REE1 / 2.208	REE1 / 2.275	REE2 / 2.970	REE1 / 2.970	REE1 / 2.972				
Molverhältnis von IL : REE		0.432	0.745	1.095	1.171	1.713				
Effizienz / %		15.7	26.9	33.6	35.7	53.1				
D-Werte	La	0.0214	0.0469	0.1064	0.1064	0.1558				
	Ce	0.0453	0.0934	0.1817	0.1969	0.3643				
	Pr	0.0748	0.1535	0.2662	0.2909	0.5946				
	Nd	0.0972	0.2006	0.3438	0.3662	0.7887				
	Sm	0.2078	0.4129	0.6372	0.6996	1.598				
	Gd	0.1585	0.3150	0.5059	0.5387	1.214				
	Dy	0.2806	0.5575	0.8712	0.9453	2.408				
	Er	0.3882	0.8021	1.202	1.371	3.441				
Yb		0.8267	1.674	2.357	2.745	6.968				
REE	wässrige Phase 1		wässrige Phase 2		wässrige Phase 3		wässrige Phase 4		wässrige Phase 5	
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE
	µg / L	mmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol
La	3.947	31.87	7.234	34.20	4.792	40.65	21.32	39.27	23.04	36.82
Ce	3.560	28.50	6.373	29.87	4.325	36.37	18.65	34.05	18.78	29.76
Pr	3.542	28.19	6.229	29.03	4.143	34.64	17.75	32.23	16.71	26.33
Nd	3.367	26.18	5.645	25.70	3.786	30.92	16.31	28.93	14.42	22.19
Sm	2.845	21.22	4.488	19.60	3.185	24.96	12.47	21.22	9.633	14.22
Gd	3.145	22.43	5.140	21.47	3.504	26.25	14.66	23.85	11.92	16.83
Dy	2.978	20.55	4.555	18.41	2.813	20.39	11.71	18.43	8.193	11.19
Er	2.954	19.81	4.234	16.63	2.419	17.04	10.09	15.43	6.540	8.680
Yb	2.232	14.47	2.848	10.81	1.556	10.60	6.246	9.234	3.611	4.633
A g	45.36		45.58		45.30		45.3005		46.32	
a g	0.290		0.388		0.278		0.2988		0.668	
B g	46.05		45.55		45.04		45.0444		46.01	
b g	0.294		0.371		0.281		1.2183		0.658	
C g	45.72		45.64		45.04		45.6383		45.74	
REE	organische Phase 1		organische Phase 2		organische Phase 3		organische Phase 4		organische Phase 5	
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE
	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol
La	1.454	0.681	1.715	1.604	0.485	4.324	3.509	4.176	3.563	5.736
Ce	2.777	1.290	3.008	2.789	0.747	6.608	5.683	6.705	6.792	10.84
Pr	4.564	2.108	4.834	4.456	1.048	9.220	7.991	9.375	9.864	15.65
Nd	5.637	2.544	5.725	5.156	1.237	10.63	9.243	10.59	11.29	17.50
Sm	10.19	4.411	9.368	8.093	1.929	15.90	13.50	14.84	15.28	22.73
Gd	8.592	3.556	8.187	6.763	1.685	13.28	12.22	12.85	14.36	20.42
Dy	14.40	5.767	12.84	10.26	2.329	17.77	17.13	17.43	19.58	26.95
Er	19.76	7.689	17.17	13.33	2.763	20.47	21.41	21.16	22.34	29.87
Yb	31.80	11.96	24.11	18.10	3.486	24.97	26.53	25.35	24.98	32.28
A g	46.64		45.20		45.24		45.24		45.27	
a g	1.224		0.848		0.276		0.296		0.644	
B g	46.54		45.76		45.66		45.66		45.30	
b g	1.254		0.852		0.273		1.916		0.646	
C g	46.03		45.39		45.08		45.43		45.38	

7 Experimenteller Teil

Einwaagen		Ansatz 6	Ansatz 7	Ansatz 8	Ansatz 9	Ansatz 10				
Menge IL3-Lsg / g		1.264	1.264	1.908	1.908	0.124				
mit DCM aufgefüllt auf g		2.702	2.702	2.709	2.709	2.399				
Menge REE-Lsg / g		REE2 / 2.968	REE1 / 2.968	REE2 / 2.970	REE1 / 2.970	REE3 / 2.976	Extr.-Bedingungen:			
Molverhältnis von IL : REE		2.182	2.332	3.291	3.518	0.158	RT / 20 min			
Effizienz / %		64.4	72.5	98.4	103	5.4	Phasentrennung:			
D-Wert							RT / 5 min			
	La	0.3665	0.4156	42.53	501.5	0.0045				
	Ce	0.8712	0.9354	50.95	1091	0.0104				
	Pr	1.412	1.551	52.94	1645	0.0171				
	Nd	1.909	2.097	50.99	2113	0.0233				
	Sm	3.696	4.471	57.30	3510	0.0482				
	Gd	2.785	3.241	56.51	2884	0.0385				
	Dy	5.242	6.103	57.82	4352	0.0757				
	Er	7.002	8.736	45.96	5796	0.1079				
	Yb	13.45	16.02	58.10	7319	0.2243				

REE	wässrige Phase 6		wässrige Phase 7		wässrige Phase 8		wässrige Phase 9		wässrige Phase 10	
	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol
La	3.866	32.90	23.21	32.06	0.123	1.016	1.240	0.086	17.73	56.27
Ce	2.615	22.06	15.79	21.62	0.100	0.817	0.545	0.037	18.17	57.16
Pr	2.043	17.14	12.33	16.79	0.100	0.816	0.375	0.026	18.82	58.87
Nd	1.661	13.61	9.832	13.08	0.100	0.794	0.286	0.019	18.06	55.19
Sm	1.054	8.289	5.409	6.902	0.092	0.703	0.168	0.011	16.97	49.73
Gd	1.329	9.992	7.336	8.951	0.094	0.686	0.214	0.013	18.46	51.75
Dy	0.810	5.895	4.485	5.296	0.094	0.662	0.145	0.009	18.25	49.49
Er	0.648	4.576	3.523	4.041	0.120	0.825	0.119	0.007	18.48	48.70
Yb	0.358	2.443	1.901	2.108	0.095	0.630	0.088	0.005	16.98	43.25
A g	45.30		45.30		45.08		45.08		45.36	
a g	0.278		0.278		0.281		2.822		0.423	
B g	45.29		45.30		45.06		45.14		45.87	
b g	0.282		1.738		0.285		3.425		0.514	
C g	45.15		45.26		45.25		45.57		46.09	

REE	organische Phase 6		organische Phase 7		organische Phase 8		organische Phase 9		organische Phase 10	
	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol
La	1.355	12.06	6.086	13.32	4.962	43.20	16.23	42.95	0.922	0.251
Ce	2.178	19.22	9.319	20.22	4.821	41.62	15.52	40.72	2.211	0.596
Pr	2.758	24.20	12.07	26.05	5.030	43.17	16.10	42.00	3.765	1.009
Nd	3.032	25.99	13.01	27.43	4.830	40.50	15.77	40.19	4.908	1.285
Sm	3.726	30.64	15.26	30.86	5.009	40.29	15.39	37.62	9.549	2.399
Gd	3.539	27.83	15.00	29.01	5.042	38.78	16.11	37.66	8.292	1.992
Dy	4.061	30.90	17.27	32.32	5.142	38.27	16.47	37.26	16.11	3.745
Er	4.335	32.04	19.42	35.31	5.243	37.92	18.00	39.56	23.26	5.254
Yb	4.600	32.87	19.22	33.78	5.238	36.61	16.81	35.71	44.43	9.699
A g	45.02		45.02		46.72		46.72		45.58	
a g	0.273		0.273		0.290		0.310		1.505	
B g	45.79		45.79		45.83		45.83		45.07	
b g	0.276		1.122		0.277		0.848		1.652	
C g	45.06		45.14		45.46		45.11		45.72	

Einwaagen		Ansatz 11	Ansatz 12	Ansatz 13	Ansatz 14	Ansatz 15				
Menge IL3-Lsg / g		0.092	0.256	0.187	0.387	0.510				
mit DCM aufgefüllt auf g		2.398	2.535	2.127	2.502	2.499				
Menge REE-Lsg / g		REE4 / 2.206	REE3 / 2.974	REE4 / 2.112	REE3 / 3.014	REE3 / 2.950	Extr.-Bedingungen:			
Molverhältnis von IL : REE		0.198	0.327	0.410	0.420	0.658	RT / 20 min			
Effizienz / %		4.8	14.8	10.3	18.8	21.6	Phasentrennung:			
D-Wert							RT / 5 min			
	La	0.0053	0.0149	0.0102	0.0199	0.0217				
	Ce	0.0103	0.0324	0.0209	0.0431	0.0483				
	Pr	0.0164	0.0520	0.0340	0.0695	0.0798				
	Nd	0.0214	0.0677	0.0447	0.0929	0.1089				
	Sm	0.0438	0.1408	0.0935	0.1967	0.2381				
	Gd	0.0355	0.1183	0.0784	0.1655	0.2040				
	Dy	0.0695	0.2522	0.1714	0.3700	0.4992				
	Er	0.1001	0.3837	0.2611	0.5682	0.7903				
	Yb	0.2050	0.8425	0.5697	1.243	1.694				
REE	wässrige Phase 11		wässrige Phase 12		wässrige Phase 13		wässrige Phase 14		wässrige Phase 15	
	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol
La	18.67	33.69	18.72	54.40	15.07	33.15	26.83	55.62	34.58	57.59
Ce	18.29	32.72	18.75	54.00	14.59	31.82	27.12	55.75	34.34	56.70
Pr	19.08	33.94	19.35	55.41	15.00	32.52	27.64	56.50	34.64	56.87
Nd	18.87	32.78	18.70	52.32	14.69	31.12	26.34	52.60	32.47	52.08
Sm	18.30	30.50	17.11	45.93	13.79	28.03	23.08	44.20	27.73	42.67
Gd	19.25	30.68	18.52	47.52	14.59	28.35	25.54	46.77	30.76	45.26
Dy	18.74	28.90	17.19	42.70	13.44	25.28	22.22	39.38	24.30	34.60
Er	18.40	27.56	16.34	39.42	12.56	22.94	20.27	34.90	20.80	28.77
Yb	16.50	23.90	13.08	30.51	9.838	17.37	14.56	24.24	13.74	18.38
A	g	45.13	45.17		45.77		45.08		45.00	
a	g	0.307	0.470		0.297		0.517		0.622	
B	g	45.30	45.80		45.97		45.25		45.16	
b	g	0.298	0.496		0.278		0.618		0.639	
C	g	11.19	45.45		12.01		45.14		45.24	
REE	organische Phase 11		organische Phase 12		organische Phase 13		organische Phase 14		organische Phase 15	
	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol
La	0.605	0.179	1.902	0.808	0.917	0.340	2.033	1.106	1.735	1.248
Ce	1.146	0.336	4.155	1.751	1.808	0.664	4.449	2.400	3.839	2.738
Pr	1.905	0.555	6.878	2.882	3.028	1.106	7.315	3.924	6.396	4.535
Nd	2.458	0.700	8.650	3.540	3.902	1.392	9.321	4.885	8.185	5.670
Sm	4.893	1.337	16.47	6.466	7.657	2.620	17.29	8.693	15.28	10.16
Gd	4.165	1.088	14.98	5.623	6.791	2.222	16.10	7.739	14.53	9.235
Dy	7.942	2.008	29.64	10.77	13.69	4.334	31.32	14.57	28.09	17.27
Er	11.24	2.760	42.85	15.12	19.47	5.990	43.89	19.83	38.06	22.74
Yb	20.64	4.901	75.35	25.71	33.29	9.899	68.97	30.13	53.91	31.13
A	g	46.42	45.44		45.21		45.05		45.35	
a	g	0.358	1.264		0.360		1.026		0.944	
B	g	12.35	45.16		15.62		45.66		45.19	
b	g	0.357	1.255		0.351		1.196		0.978	
C	g	9.145	45.64		9.213		45.12		45.02	

7 Experimenteller Teil

Einwaagen		Ansatz 16	Ansatz 17	Ansatz 18	Ansatz 19			
Menge IL6-Lsg / g		0.860	1.004	1.149	1.290	Extr.-Bedingungen: RT / 20 min		
mit Tol. aufgefüllt auf g		2.005	2.013	2.006	2.003			
Menge REE19-Lsg / g		2.269	2.269	2.275	2.269	Phasentrennung: RT / 2 min		
Molverhältnis von IL : REE		1.500	1.750	2.000	2.249			
Effizienz / %		47.0	54.6	61.2	68.5			
D-Werte	La	0.0251	0.0573	0.0990	0.1161			
	Ce	0.1246	0.1947	0.2711	0.3885			
	Pr	0.1912	0.2860	0.4161	0.6321			
	Nd	0.2786	0.4141	0.5756	0.9078			
	Sm	0.5755	0.8621	1.214	1.953			
	Eu	0.6247	0.9640	1.391	2.340			
	Gd	0.5228	0.7851	1.141	1.861			
	Tb	0.9580	1.477	2.216	3.739			
	Dy	1.554	2.391	3.617	6.059			
	Ho	1.688	2.638	4.014	7.005			
	Er	2.539	3.922	5.985	9.837			
	Tm	3.747	5.951	9.089	14.43			
	Yb	5.677	8.757	13.02	19.63			
	Lu	6.133	9.458	14.07	21.16			
REE	wässrige Phase 16		wässrige Phase 17		wässrige Phase 18		wässrige Phase 19	
	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol
La	54.71	23.02	57.08	22.32	63.29	21.52	56.79	21.15
Ce	52.82	22.03	53.50	20.74	57.96	19.54	48.35	17.85
Pr	48.13	19.96	47.97	18.49	50.21	16.83	39.70	14.57
Nd	48.31	19.57	47.00	17.70	48.62	15.92	36.59	13.12
Sm	39.61	15.40	36.06	13.03	34.95	10.98	23.88	8.215
Eu	40.78	15.68	36.30	12.98	34.37	10.68	22.42	7.631
Gd	48.47	18.01	44.49	15.37	42.75	12.84	29.16	9.591
Tb	36.24	13.33	30.82	10.53	27.36	8.132	16.92	5.507
Dy	26.95	9.692	21.84	7.301	18.49	5.375	11.02	3.508
Ho	26.28	9.312	20.89	6.881	17.47	5.004	9.971	3.127
Er	19.32	6.750	14.95	4.856	12.14	3.429	7.131	2.205
Tm	15.35	5.310	11.28	3.627	8.957	2.505	5.337	1.634
Yb	11.32	3.823	8.335	2.617	6.681	1.824	4.140	1.237
Lu	10.58	3.534	7.765	2.411	6.210	1.677	3.849	1.138
A g	26.37		25.64		24.33		23.23	
a g	0.150		0.150		0.151		0.165	
B g	8.141		8.319		8.257		8.445	
b g	0.154		0.150		0.158		0.150	
C g	8.013		8.181		8.154		8.200	

Einwaagen			Ansatz 20			Ansatz 21			
Menge IL6-Lsg / g			1.442			1.570			Extr.-Bedingungen: RT / 20 min
mit Tol. aufgefüllt auf g			2.008			2.003			
Menge REE19-Lsg / g			2.281			2.259			Phasentrennung: RT / 2 min
Molverhältnis IL : REE			2.501			2.751			
Effizienz / %			75.0			82.9			
D-Werte		La	0.2121	Tb	6.095	La	0.448	Tb	13.01
		Ce	0.6207	Dy	9.372	Ce	1.135	Dy	20.35
		Pr	1.006	Ho	10.62	Pr	1.874	Ho	23.71
		Nd	1.432	Er	14.32	Nd	2.648	Er	31.75
		Sm	3.200	Tm	20.10	Sm	5.921	Tm	45.21
		Eu	3.822	Yb	26.12	Eu	7.381	Yb	57.68
		Gd	2.960	Lu	27.35	Gd	5.684	Lu	60.15
REE	wässrige Phase 20		wässrige Phase 21			Verdünnung		Verdünnung	
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE		Ansatz 20	Ansatz 21		
	µg / L	µmol	µg / L	µmol	A g	22.01	21.21		
La	58.02	19.57	48.93	16.22	a g	0.154	0.163		
Ce	45.96	15.37	35.15	11.55	B g	8.264	8.762		
Pr	35.83	11.91	25.20	8.236	b g	0.156	0.152		
Nd	31.85	10.34	21.39	6.829	C g	8.227	8.313		
Sm	18.63	5.804	11.39	3.489					
Eu	17.23	5.312	9.986	3.026					
Gd	23.37	6.962	13.95	4.085					
Tb	12.54	3.696	6.399	1.854					
Dy	8.321	2.399	4.073	1.154					
Ho	7.621	2.165	3.610	1.008					
Er	5.596	1.567	2.637	0.726					
Tm	4.330	1.201	1.992	0.543					
Yb	3.494	0.946	1.627	0.433					
Lu	3.338	0.894	1.559	0.410					

Einfluss der Konzentration beider Phasen auf die Selektivität

Einwaagen		Ansatz 1	Ansatz 2	Ansatz 3	Ansatz 4	Extr.-Bedingungen: RT / 25 min		
Menge IL6-Lsg / g		0.143	0.148	0.149	0.148			
mit Tol. aufgefüllt auf g		4.003	1.184	0.649	0.454	Phasentrennung: RT / 3 min		
Menge REE5-Lsg / g		1.881	1.946	1.947	1.945			
IL-Konzentration $\frac{\text{mmol}}{\text{g}}$		0.022	0.077	0.140	0.200			
Molverhältnis von IL : REE		0.298	0.299	0.299	0.299			
Effizienz / %		9.5	9.4	10.8	10.4			
D-Werte	La	0.0058	0.0069	0.0160	0.0091			
	Ce	0.0122	0.0152	0.0255	0.0189			
	Pr	0.0201	0.0245	0.0362	0.0300			
	Nd	0.0274	0.0328	0.0458	0.0395			
	Sm	0.0591	0.0660	0.0824	0.0771			
	Eu	0.0647	0.0718	0.0888	0.0834			
	Gd	0.0488	0.0532	0.0677	0.0614			
	Tb	0.0766	0.0781	0.0936	0.0886			
	Dy	0.0996	0.0992	0.1151	0.1107			
	Ho	0.1095	0.1058	0.1243	0.1195			
	Er	0.1472	0.1413	0.1601	0.1566			
	Tm	0.2122	0.2002	0.2252	0.2256			
	Yb	0.3086	0.2920	0.3175	0.3186			
	Lu	0.3433	0.3182	0.3524	0.3485			
REE	wässrige Phase 1		wässrige Phase 2		wässrige Phase 3		wässrige Phase 4	
	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	Menge REE μmol	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	Menge REE μmol	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	Menge REE μmol	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	Menge REE μmol
La	12.32	20.62	12.84	21.35	13.21	21.04	15.53	20.99
Ce	12.37	20.52	12.80	21.10	13.12	20.72	15.48	20.74
Pr	12.60	20.78	13.04	21.37	13.38	21.01	15.71	20.93
Nd	12.53	20.19	13.08	20.94	13.37	20.51	15.71	20.45
Sm	12.87	19.89	13.40	20.58	13.72	20.19	16.14	20.15
Eu	12.61	19.29	13.11	19.92	13.35	19.44	15.76	19.47
Gd	15.81	23.37	16.44	24.14	16.79	23.62	19.83	23.68
Tb	12.87	18.82	13.39	19.46	13.68	19.05	16.11	19.03
Dy	14.25	20.38	14.85	21.10	15.23	20.74	17.98	20.77
Ho	14.26	20.10	14.89	20.85	15.08	20.23	17.85	20.32
Er	13.23	18.38	13.85	19.12	14.14	18.70	16.62	18.66
Tm	13.24	18.22	13.75	18.80	14.13	18.51	16.50	18.34
Yb	11.99	16.11	12.50	16.68	12.94	16.55	15.20	16.49
Lu	12.64	16.79	13.34	17.61	13.64	17.25	16.23	17.42
A g	46.12		45.12		45.28		45.40	
a g	0.211		0.206		0.211		0.288	
B g	23.34		23.44		23.50		35.48	
b g	0.214		0.203		0.217		0.279	
C g	9.716		9.128		9.488		9.372	

REE	organische Phase 1		organische Phase 2		organische Phase 3		organische Phase 4	
	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	Menge REE μmol	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	Menge REE μmol	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	Menge REE μmol	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	Menge REE μmol
La	0.286	0.119	0.329	0.148	0.870	0.336	0.502	0.191
Ce	0.606	0.250	0.720	0.321	1.383	0.529	1.038	0.392
Pr	1.016	0.417	1.182	0.524	1.996	0.760	1.673	0.628
Nd	1.381	0.554	1.589	0.688	2.526	0.939	2.206	0.808
Sm	3.057	1.176	3.273	1.359	4.665	1.664	4.420	1.554
Eu	3.280	1.248	3.480	1.430	4.891	1.726	4.669	1.624
Gd	3.100	1.140	3.237	1.285	4.692	1.600	4.325	1.454
Tb	3.963	1.442	3.869	1.520	5.285	1.783	5.067	1.685
Dy	5.704	2.030	5.447	2.093	7.232	2.387	7.068	2.299
Ho	6.274	2.200	5.826	2.206	7.732	2.514	7.578	2.429
Er	7.828	2.706	7.239	2.703	9.338	2.994	9.242	2.921
Tm	11.29	3.865	10.18	3.763	13.13	4.168	13.22	4.137
Yb	14.87	4.969	13.50	4.872	16.95	5.253	17.20	5.255
Lu	17.44	5.764	15.70	5.603	19.83	6.078	20.09	6.070
A g	46.16		48.13		50.83		47.07	
a g	0.255		0.257		0.263		0.257	
B g	9.346		9.111		9.120		9.202	
b g	0.252		0.251		0.273		0.256	
C g	8.587		9.189		8.275		8.020	

Einwaagen		Ansatz 5	Ansatz 6	Ansatz 7	Ansatz 8	Extr.-Bedingungen: RT / 25 min
Menge IL6-Lsg / g		0.147	0.154	0.147	0.148	
mit Tol. aufgefüllt auf g		1.501	1.511	1.501	1.502	Phasentrennung: RT / 3 min
Menge REE20-Lsg / g		0.498	0.515	0.492	0.494	
Mit Wasser aufgefüllt auf g		-	0.740	0.247	3.508	
REE-Konzentration mmol / g		0.639	0.262	0.426	0.079	
Molverhältnis IL : REE		0.282	0.285	0.286	0.286	
Effizienz / %		8.7	9.4	9.7	9.3	
D-Werte	La	0.0041	0.0057	0.0123	0.0085	
	Ce	0.0086	0.0129	0.0192	0.0181	
	Pr	0.0139	0.0212	0.0274	0.0290	
	Nd	0.0184	0.0277	0.0339	0.0379	
	Sm	0.0405	0.0588	0.0627	0.0742	
	Eu	0.0473	0.0656	0.0689	0.0800	
	Gd	0.0376	0.0493	0.0538	0.0579	
	Tb	0.0680	0.0817	0.0835	0.0878	
	Dy	0.0887	0.1020	0.1021	0.1035	
	Ho	0.1045	0.1161	0.1151	0.1143	
	Er	0.1401	0.1518	0.1481	0.1427	
	Tm	0.2088	0.2203	0.2136	0.2047	
	Yb	0.3073	0.3190	0.3028	0.2881	
	Lu	0.3311	0.3430	0.3250	0.3123	

7 Experimenteller Teil

REE	wässrige Phase 5		wässrige Phase 6		wässrige Phase 7		wässrige Phase 8	
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE
	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol
La	31.55	21.31	32.96	21.82	32.97	21.22	30.92	20.77
Ce	32.56	21.80	33.52	22.00	33.65	21.47	31.38	20.89
Pr	33.39	22.24	34.14	22.28	34.18	21.69	31.79	21.05
Nd	33.97	22.10	34.75	22.16	34.90	21.64	32.21	20.83
Sm	35.64	22.24	36.08	22.07	36.41	21.65	33.36	20.70
Eu	34.54	21.33	34.65	20.97	35.28	20.76	31.96	19.62
Gd	42.65	25.45	43.47	25.42	43.71	24.86	40.56	24.06
Tb	34.91	20.61	35.41	20.49	35.83	20.16	33.03	19.39
Dy	38.53	22.25	39.14	22.15	39.73	21.86	36.70	21.07
Ho	37.33	21.24	38.08	21.23	38.64	20.95	35.67	20.18
Er	35.80	20.08	36.33	19.98	36.88	19.72	34.24	19.10
Tm	34.86	19.36	35.60	19.38	35.87	18.99	33.57	18.54
Yb	31.87	17.28	32.78	17.42	33.36	17.24	31.13	16.78
Lu	33.46	17.94	34.13	17.94	34.94	17.86	32.46	17.31
A g	40.66		40.41		40.46		40.07	
a g	0.202		0.204		0.205		0.204	
B g	10.17		10.11		10.13		10.19	
b g	0.203		0.200		0.203		0.202	
C g	9.312		9.199		9.076		9.410	
REE	organische Phase 5		organische Phase 6		organische Phase 7		organische Phase 8	
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE
	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol
La	0.694	0.087	0.976	0.124	2.172	0.261	1.313	0.177
Ce	1.508	0.187	2.248	0.284	3.463	0.413	2.827	0.377
Pr	2.506	0.308	3.766	0.472	5.023	0.595	4.601	0.611
Nd	3.376	0.406	5.016	0.615	6.330	0.733	6.093	0.790
Sm	7.810	0.901	11.03	1.297	12.23	1.358	12.35	1.536
Eu	8.848	1.010	11.83	1.376	13.01	1.429	12.76	1.570
Gd	8.671	0.956	11.15	1.253	12.59	1.337	11.72	1.394
Tb	12.84	1.401	15.05	1.674	16.03	1.684	14.47	1.703
Dy	18.49	1.973	20.76	2.258	21.73	2.232	18.95	2.181
Ho	21.12	2.220	23.00	2.465	23.82	2.411	20.34	2.306
Er	27.14	2.814	28.70	3.033	29.26	2.921	24.38	2.726
Tm	39.39	4.043	40.81	4.270	41.04	4.056	34.28	3.795
Yb	53.00	5.311	54.41	5.558	54.10	5.220	44.75	4.836
Lu	59.96	5.942	60.90	6.153	60.82	5.803	50.57	5.405
A g	45.18		45.55		45.65		45.09	
a g	0.414		0.399		0.395		0.393	
B g	7.603		7.136		7.020		7.181	
b g	0.404		0.400		0.393		0.400	
C g	8.441		8.669		8.095		9.081	

Einfluss der Temperatur auf die Selektivität

Einwaagen		Ansatz 1	Ansatz 2	Ansatz 3	Ansatz 4	Ansatz 5	Extr.-Bedingungen: 22 min			
Menge IL6-Lsg / g		0.168	0.157	0.156	0.160	0.156				
mit Tol. aufgefüllt auf g		1.505	1.506	1.504	1.503	1.543	Phasentrennung: 3 min			
Menge REE5-Lsg / g		2.167	2.052	2.046	2.091	2.038				
Temperatur / °C		0.5	10.5	20.5	30.5	40.0				
Molverhältnis IL : REE		0.313	0.309	0.309	0.309	0.309				
Effizienz / %		10.8	10.1	9.4	9.5	9.2				
D-Werte	La	0.0092	0.0087	0.0081	0.0068	0.0049				
	Ce	0.0215	0.0188	0.0160	0.0138	0.0110				
	Pr	0.0373	0.0308	0.0251	0.0215	0.0178				
	Nd	0.0504	0.0416	0.0332	0.0288	0.0239				
	Sm	0.1018	0.0822	0.0658	0.0588	0.0508				
	Eu	0.1048	0.0871	0.0723	0.0661	0.0587				
	Gd	0.0699	0.0613	0.0537	0.0506	0.0461				
	Tb	0.0888	0.0852	0.0791	0.0804	0.0776				
	Dy	0.1046	0.1021	0.1003	0.1034	0.1017				
	Ho	0.1063	0.1087	0.1080	0.1118	0.1122				
	Er	0.1366	0.1276	0.1419	0.1489	0.1521				
	Tm	0.1916	0.1978	0.2003	0.2130	0.2126				
	Yb	0.2990	0.3068	0.3034	0.3205	0.3172				
	Lu	0.2997	0.3110	0.3135	0.3321	0.3259				
REE	wässrige Phase 1		wässrige Phase 2		wässrige Phase 3		wässrige Phase 4		wässrige Phase 5	
	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol
La	13.70	24.17	14.75	21.84	13.25	21.39	13.55	22.12	13.36	21.40
Ce	13.68	23.92	14.85	21.80	13.34	21.35	13.56	21.94	13.30	21.12
Pr	13.86	24.10	15.09	22.03	13.56	21.58	14.01	22.54	13.63	21.52
Nd	13.79	23.43	15.08	21.51	13.56	21.08	13.89	21.83	13.62	21.01
Sm	13.91	22.67	15.44	21.12	13.87	20.69	14.22	21.44	14.11	20.88
Eu	13.60	21.93	15.11	20.45	13.54	19.98	13.88	20.71	13.77	20.16
Gd	17.35	27.04	19.12	25.01	17.00	24.24	17.40	25.09	17.12	24.22
Tb	14.21	21.91	15.62	20.22	13.96	19.70	14.13	20.16	13.92	19.49
Dy	15.79	23.81	17.37	21.99	15.39	21.24	15.56	21.71	15.34	21.00
Ho	15.88	23.59	17.24	21.50	15.31	20.82	15.61	21.46	15.38	20.75
Er	14.88	21.80	17.56	21.60	14.29	19.16	14.49	19.64	14.16	18.84
Tm	14.92	21.64	16.16	19.68	14.17	18.81	14.22	19.08	14.07	18.53
Yb	13.50	19.12	14.59	17.34	12.93	16.76	13.02	17.06	12.83	16.50
Lu	14.52	20.34	15.63	18.38	13.82	17.71	13.79	17.87	13.72	17.45
A g	45.19		45.01		45.17		45.31		45.42	
a g	0.212		0.212		0.214		0.212		0.215	
B g	24.74		27.15		24.63		24.47		24.28	
b g	0.202		0.259		0.211		0.210		0.213	
C g	9.370		9.247		9.089		9.107		9.261	

7 Experimenteller Teil

REE	organische Phase 1		organische Phase 2		organische Phase 3		organische Phase 4		organische Phase 5	
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE
	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol
La	2.412	0.223	1.959	0.189	1.957	0.173	1.738	0.149	1.134	0.104
Ce	5.596	0.513	4.281	0.410	3.905	0.342	3.561	0.303	2.558	0.233
Pr	9.857	0.899	7.122	0.678	6.221	0.541	5.730	0.485	4.220	0.382
Nd	13.24	1.180	9.619	0.894	8.231	0.700	7.593	0.628	5.678	0.502
Sm	26.98	2.307	19.48	1.737	16.70	1.362	15.88	1.261	12.51	1.062
Eu	27.17	2.299	20.20	1.782	17.92	1.446	17.42	1.368	14.09	1.183
Gd	23.12	1.890	17.98	1.533	16.70	1.302	16.72	1.269	13.77	1.117
Tb	24.04	1.945	20.42	1.722	20.20	1.558	21.57	1.620	18.84	1.513
Dy	31.47	2.490	27.22	2.245	28.24	2.130	30.55	2.244	27.21	2.137
Ho	32.17	2.508	28.75	2.337	30.26	2.249	33.14	2.398	30.09	2.328
Er	38.74	2.978	34.38	2.755	37.09	2.718	40.97	2.924	37.55	2.865
Tm	54.48	4.146	49.04	3.891	51.92	3.768	57.54	4.066	52.15	3.939
Yb	76.93	5.716	68.68	5.321	71.76	5.084	79.27	5.468	70.96	5.233
Lu	82.95	6.095	74.58	5.714	79.25	5.553	86.99	5.935	77.96	5.686
A g	45.55		45.18		45.89		45.18		45.18	
a g	0.429		0.415		0.416		0.434		0.431	
B g	5.626		5.975		5.532		6.306		6.179	
b g	0.402		0.414		0.419		0.454		0.433	
C g	8.662		8.525		8.412		8.250		8.525	

Einwaagen			Ansatz 6				Ansatz 7				
Menge IL6-Lsg / g			0.157				0.158				Extr.-Bedingungen: 22 min
mit Tol. aufgefüllt auf g			1.502				1.505				
Menge REE21-Lsg / g			1.924				1.928				Phasentrennung: 3 min
Temperatur °C			50.0				60.0				
Molverhältnis IL : REE			0.325				0.327				
Effizienz / %			10.1				10.4				
D-Werte		La	0.0070	Tb	0.0879	La	0.0053	Tb	0.0934		
		Ce	0.0130	Dy	0.1135	Ce	0.0115	Dy	0.1218		
		Pr	0.0198	Ho	0.1294	Pr	0.0184	Ho	0.1414		
		Nd	0.0254	Er	0.1679	Nd	0.0244	Er	0.1867		
		Sm	0.0525	Tm	0.2402	Sm	0.0533	Tm	0.2621		
		Eu	0.0621	Yb	0.3471	Eu	0.0639	Yb	0.3786		
		Gd	0.0500	Lu	0.3663	Gd	0.0516	Lu	0.3924		
	wässrige Phase 5		organische Phase 5		wässrige Phase 6		organische Phase 6				
REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE			
	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol			
La	31.99	20.03	1.633	0.140	29.35	19.25	0.986	0.102			
Ce	33.41	20.73	3.166	0.270	30.35	19.73	2.224	0.228			
Pr	33.58	20.72	4.843	0.410	30.75	19.88	3.603	0.367			
Nd	34.00	20.50	6.300	0.521	31.11	19.65	4.818	0.479			
Sm	35.43	20.49	13.56	1.076	32.29	19.56	10.93	1.042			
Eu	33.86	19.37	15.32	1.203	31.25	18.73	12.68	1.197			
Gd	42.44	23.47	15.47	1.174	38.69	22.41	12.69	1.157			
Tb	33.98	18.59	21.75	1.633	31.14	17.85	18.47	1.667			
Dy	37.84	20.25	31.28	2.297	34.71	19.46	26.85	2.370			
Ho	36.67	19.33	34.58	2.502	33.67	18.60	30.24	2.629			
Er	35.04	18.22	42.85	3.058	31.60	17.21	37.47	3.213			
Tm	33.94	17.47	59.39	4.196	31.17	16.81	51.90	4.406			
Yb	31.23	15.69	78.98	5.448	28.57	15.04	68.71	5.695			
Lu	32.39	16.10	86.44	5.896	30.02	15.63	74.83	6.133			
A g	45.65		45.56		45.46		45.28				
a g	0.183		0.355		0.186		0.355				
B g	7.616		4.376		7.792		4.660				
b g	0.189		0.357		0.181		0.339				
C g	8.650		7.596		8.635		8.180				

Einfluss des initialen pH-Wertes der Seltenerdmetall-Lösung auf die Extraktion

Einwaagen		Ansatz 1	Ansatz 2	Ansatz 3	Ansatz 4	Ansatz 5	Extr.-Bedingungen: RT / 20 min Phasentrennung: RT / 3 min			
Menge IL-Lsg / g		IL3 / 0.149	IL3 / 0.149	IL3 / 0.150	IL6 / 0.154	IL6 / 0.151				
mit Tol. aufgefüllt auf g		2.004	2.005	2.009	2.002	2.005				
Menge REE-Lsg / g		REE8/ 2.010	REE9/ 1.999	REE10/ 2.010	REE22/ 2.025	REE23/ 1.976				
pH-Wert der REE-Lsg		3.20	2.00	1.50	1.29	1.20				
Molverhältnis IL : REE		0.295	0.296	0.348	0.324	0.329				
Effizienz / %		8.7	7.8	6.7	5.2	4.0				
D-Werte	La	0.0055	0.0043	0.0038	0.0029	$7.0 \cdot 10^{-4}$				
	Ce	0.0124	0.0094	0.0066	0.0042	0.0015				
	Pr	0.0192	0.0145	0.0087	0.0058	0.0027				
	Nd	0.0262	0.0195	0.0114	0.0077	0.0038				
	Sm	0.0582	0.0430	0.0262	0.0167	0.0102				
	Eu	0.0599	0.0492	0.0311	0.0207	0.0129				
	Gd	0.0461	0.0379	0.0260	0.0171	0.0110				
	Tb	0.0715	0.0635	0.0465	0.0326	0.0228				
	Dy	0.0924	0.0840	0.0655	0.0457	0.0335				
	Ho	0.1033	0.0983	0.0805	0.0558	0.0424				
	Er	0.1369	0.1311	0.1115	0.0770	0.0601				
	Tm	0.1979	0.1933	0.1672	0.1177	0.0921				
	Yb	0.2891	0.2837	0.2523	0.1830	0.1436				
	Lu	0.3168	0.3175	0.2880	0.2013	0.1589				
REE	wässrige Phase 1		wässrige Phase 2		wässrige Phase 3		wässrige Phase 4		wässrige Phase 5	
	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol
La	9.203	21.92	9.052	20.92	7.887	18.05	8.749	20.11	31.75	18.94
Ce	9.339	22.03	9.082	20.81	7.989	18.13	8.988	20.61	32.77	19.38
Pr	9.630	22.59	9.357	21.32	8.148	18.39	9.389	21.40	33.73	19.83
Nd	9.507	21.78	9.302	20.70	8.232	18.15	9.376	20.88	34.54	19.84
Sm	9.940	21.85	9.729	20.77	8.716	18.43	9.856	21.06	36.76	20.26
Eu	9.498	20.66	9.345	19.74	8.352	17.48	9.444	19.96	35.58	19.40
Gd	12.28	25.81	12.07	24.65	10.63	21.49	11.90	24.31	44.05	23.21
Tb	9.567	19.90	9.305	18.79	8.359	16.73	9.606	19.42	35.89	18.71
Dy	10.89	22.15	10.63	21.00	9.563	18.71	10.87	21.49	40.91	20.86
Ho	10.50	21.05	10.22	19.88	9.196	17.73	10.63	20.70	39.52	19.85
Er	9.894	19.55	9.672	18.56	8.730	16.60	10.25	19.69	38.00	18.82
Tm	9.677	18.93	9.394	17.85	8.537	16.07	10.15	19.30	38.52	18.89
Yb	8.846	16.90	8.632	16.01	7.813	14.36	9.496	17.63	36.62	17.53
Lu	9.324	17.61	8.997	16.51	8.147	14.81	9.897	18.17	38.44	18.20
A g	45.40		45.80		45.26		45.08		45.67	
a g	0.204		0.198		0.193		0.193		0.193	
B g	26.50		26.57		26.19		25.04		7.768	
b g	0.189		0.189		0.190		0.191		0.196	
C g	10.56		9.883		9.814		10.41		8.798	

REE	organische Phase 1		organische Phase 2		organische Phase 3		organische Phase 4		organische Phase 5	
	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	Menge REE μmol	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	Menge REE μmol	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	Menge REE μmol	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	Menge REE μmol	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	Menge REE μmol
La	0.094	0.120	0.070	0.090	0.051	0.069	1.565	0.059	0.483	0.013
Ce	0.202	0.273	0.155	0.196	0.090	0.120	2.340	0.087	1.109	0.030
Pr	0.323	0.434	0.244	0.309	0.121	0.160	3.361	0.124	1.957	0.053
Nd	0.434	0.570	0.328	0.404	0.160	0.207	4.428	0.160	2.881	0.076
Sm	1.009	1.271	0.755	0.893	0.389	0.483	10.14	0.352	8.199	0.207
Eu	0.992	1.237	0.829	0.970	0.443	0.544	12.01	0.412	10.06	0.251
Gd	0.988	1.190	0.826	0.935	0.471	0.558	12.51	0.415	10.58	0.255
Tb	1.194	1.423	1.066	1.193	0.663	0.778	19.26	0.632	17.91	0.427
Dy	1.755	2.046	1.611	1.764	1.067	1.225	30.56	0.981	29.98	0.699
Ho	1.893	2.175	1.813	1.955	1.262	1.428	36.53	1.155	36.63	0.842
Er	2.362	2.676	2.289	2.434	1.658	1.850	48.59	1.515	49.91	1.131
Tm	3.341	3.747	3.278	3.451	2.433	2.687	73.57	2.272	77.55	1.740
Yb	4.461	4.884	4.420	4.543	3.359	3.622	107.0	3.225	114.9	2.517
Lu	5.153	5.580	5.156	5.241	3.999	4.264	122.7	3.658	133.5	2.893
A g	43.63		44.94		44.22		45.04		45.13	
a g	0.181		0.182		0.183		0.108		0.146	
B g	12.31		12.21		12.48		12.51		12.22	
b g	0.153		0.157		0.153		-		-	
C g	9.181		9.244		9.468		-		-	

Einwaagen		Ansatz 6	Ansatz 7	Ansatz 8	Ansatz 9	Ansatz 10	Extr.-Bedingungen: RT / 20 min
Menge IL-Lsg / g		IL6 / 0.150	IL3 / 0.150	IL3 / 0.146	IL6 / 0.148	IL3 / 0.145	
mit Tol. aufgefüllt auf g		2.002	2.002	2.013	2.005	2.004	
Menge REE-Lsg / g		REE24/ 1.960	RE11/ 2.024	REE25/ 1.919	REE26/ 1.936	REE12/ 2.103	Phasentrennung: RT / 3 min
pH-Wert der RE-Lsg		1.09	1.00	0.90	0.76	0.49	
Molverhältnis IL : REE		0.318	0.282	0.305	0.323	0.338	
Effizienz / %		2.8	1.3	1.2	0.5	< 0.1	
D-Werte	La	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	0.0014	0.0014	$32 \cdot 10^{-6}$	
	Ce	$8.0 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{-4}$	0.0016	0.0015	$52 \cdot 10^{-6}$	
	Pr	0.0015	$5.6 \cdot 10^{-4}$	0.0018	0.0015	$41 \cdot 10^{-6}$	
	Nd	0.0022	$9.0 \cdot 10^{-4}$	0.0020	0.0016	$72 \cdot 10^{-6}$	
	Sm	0.0063	0.0027	0.0033	0.0019	$53 \cdot 10^{-6}$	
	Eu	0.0084	0.0036	0.0040	0.0021	$49 \cdot 10^{-6}$	
	Gd	0.0071	0.0030	0.0037	0.0020	$45 \cdot 10^{-6}$	
	Tb	0.0156	0.0067	0.0065	0.0028	$68 \cdot 10^{-6}$	
	Dy	0.0229	0.0103	0.0090	0.0036	$83 \cdot 10^{-6}$	
	Ho	0.0296	0.0134	0.0118	0.0043	$12 \cdot 10^{-5}$	
	Er	0.0424	0.0195	0.0163	0.0057	$17 \cdot 10^{-5}$	
	Tm	0.0652	0.0301	0.0251	0.0081	$20 \cdot 10^{-5}$	
	Yb	0.1024	0.0483	0.0369	0.0114	$29 \cdot 10^{-5}$	
	Lu	0.1153	0.0529	0.0424	0.0135	$33 \cdot 10^{-5}$	

7 Experimenteller Teil

REE	wässrige Phase 6		wässrige Phase 7		wässrige Phase 8		wässrige Phase 9		wässrige Phase 10	
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE
	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol
La	32.12	19.10	9.587	22.20	33.76	19.34	31.94	19.22	7.410	17.44
Ce	32.98	19.44	9.681	22.22	34.77	19.75	32.90	19.63	7.536	17.59
Pr	33.66	19.73	10.26	23.41	35.64	20.13	33.64	19.95	7.759	18.01
Nd	34.74	19.90	10.08	22.46	36.43	20.10	34.58	20.04	7.842	17.78
Sm	36.83	20.23	10.74	22.97	39.25	20.77	37.21	20.68	8.427	18.33
Eu	35.68	19.40	10.39	21.99	37.81	19.80	35.70	19.64	8.167	17.57
Gd	44.30	23.27	13.20	27.00	47.06	23.81	44.43	23.62	10.30	21.41
Tb	35.74	18.58	10.63	21.52	38.20	19.13	36.25	19.06	8.235	16.95
Dy	41.06	20.87	12.15	24.04	45.19	22.13	41.97	21.59	9.620	19.36
Ho	39.70	19.88	12.11	23.60	43.35	20.91	40.69	20.62	9.425	18.69
Er	38.38	18.96	11.55	22.20	42.21	20.08	39.76	19.87	9.092	17.77
Tm	39.00	19.07	11.87	22.60	43.29	20.39	41.12	20.34	9.464	18.32
Yb	37.52	17.91	11.37	21.14	42.66	19.62	41.10	19.85	9.347	17.66
Lu	39.20	18.51	12.19	22.40	44.73	20.34	43.19	20.63	10.01	18.70
A g	45.04		45.43		45.09		45.11		45.35	
a g	0.188		0.194		0.190		0.207		0.196	
B g	7.570		25.96		7.721		7.838		26.88	
b g	0.190		0.190		0.191		0.189		0.184	
C g	8.679		10.00		8.311		9.244		9.680	
REE	organische Phase 6		organische Phase 7		organische Phase 8		organische Phase 9		organische Phase 10	
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE
	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol
La	0.216	0.005	0.119	0.003	1.241	0.028	1.380	0.027	0.030	0.557
Ce	0.670	0.015	0.399	0.009	1.457	0.032	1.509	0.029	0.049	0.913
Pr	1.263	0.029	0.608	0.013	1.658	0.036	1.579	0.031	0.040	0.738
Nd	1.950	0.044	0.961	0.020	1.913	0.041	1.687	0.032	0.072	1.292
Sm	5.966	0.128	3.079	0.062	3.365	0.069	2.212	0.040	0.057	0.977
Eu	7.607	0.162	3.948	0.079	3.927	0.080	2.310	0.041	0.050	0.856
Gd	7.972	0.164	4.229	0.082	4.438	0.087	2.772	0.048	0.059	0.961
Tb	14.20	0.289	7.505	0.144	6.386	0.124	3.148	0.054	0.071	1.157
Dy	24.03	0.479	13.19	0.247	10.51	0.200	4.635	0.078	0.101	1.609
Ho	29.95	0.588	17.14	0.316	13.16	0.247	5.377	0.089	0.149	2.335
Er	41.53	0.804	23.79	0.433	17.73	0.328	6.924	0.113	0.200	3.093
Tm	64.93	1.244	37.84	0.681	27.99	0.512	10.23	0.165	0.236	3.607
Yb	98.08	1.835	58.12	1.022	40.47	0.723	14.42	0.227	0.344	5.138
Lu	115.3	2.133	68.23	1.186	48.83	0.863	17.89	0.278	0.412	6.082
A g	45.47		43.43		45.15		45.63		43.98	
a g	0.171		0.181		0.180		0.204		0.216	
B g	12.17		12.68		12.299		12.18		12.72	

Einfluss des Seltenerdmetall-Gegenions auf die Extraktion

Einwaagen			Ansatz 1 (Cl ⁻)			Ansatz 2 (NO ₃ ⁻)				
Menge IL6-Lsg / g			0.151			0.148				
mit Tol. aufgefüllt auf g			1.258			1.251			Extr.-Bedingungen:	
Menge REE-Lsg / g			REE18 / 1.976			REE19 / 2.025			RT / 20 min	
Molverhältnis IL : REE			0.302			0.290			Phasentrennung:	
Effizienz / %			8.3			8.5			RT / 2 min	
D-Werte		La	0.0055	Tb	0.0712	La	0.0061	Tb	0.0665	
		Ce	0.0123	Dy	0.0886	Ce	0.0124	Dy	0.0864	
		Pr	0.0202	Ho	0.1020	Pr	0.0186	Ho	0.1041	
		Nd	0.0264	Er	0.1311	Nd	0.0228	Er	0.1383	
		Sm	0.0543	Tm	0.1899	Sm	0.0410	Tm	0.2059	
		Eu	0.0600	Yb	0.2723	Eu	0.0468	Yb	0.2998	
		Gd	0.0450	Lu	0.2994	Gd	0.0377	Lu	0.3346	
REE	wässrige Phase 1		organische Phase 1		wässrige Phase 2		organische Phase 2			
	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol		
La	37.94	20.30	0.68	0.112	40.05	21.60	0.87	0.132		
Ce	39.12	20.75	1.58	0.255	41.95	22.43	1.84	0.278		
Pr	39.3	20.73	2.60	0.418	40.04	21.28	2.64	0.397		
Nd	40.12	20.68	3.47	0.545	42.57	22.11	3.42	0.503		
Sm	41.64	20.59	7.42	1.117	42.20	21.02	6.11	0.862		
Eu	40.02	19.58	7.89	1.175	44.93	22.15	7.43	1.037		
Gd	50.25	23.75	7.42	1.068	49.28	23.47	6.56	0.884		
Tb	40.32	18.86	9.44	1.344	46.39	21.86	10.90	1.454		
Dy	45.79	20.95	13.32	1.855	43.05	19.84	13.14	1.715		
Ho	44.22	19.93	14.82	2.034	44.98	20.43	16.54	2.127		
Er	42.16	18.74	18.16	2.457	41.86	18.75	20.45	2.593		
Tm	41.44	18.23	25.84	3.462	42.31	18.76	30.77	3.863		
Yb	38.14	16.38	34.11	4.461	39.40	17.05	41.72	5.113		
Lu	40.02	17.00	39.35	5.090	39.35	16.85	46.51	5.637		
A g	40.03		45.25		40.35		45.26			
a g	0.204		0.354		0.204		0.361			
B g	9.172		7.264		9.180		7.107			
b g	0.203		0.345		0.202		0.344			
C g	8.389		8.415		8.319		8.195			

7.9.6 Synergieeffekt durch Optimierung der Extraktionsparameter

Mit zunehmender Nummer des Ansatzes wurde von Ansatz 1.1 und 2.1 ausgehend pro Extraktion der **fett**-markierte Parameter optimiert, um die Selektivität zu maximieren. Sonst gilt die allgemeine Arbeitsvorschrift aus Abschnitt 7.7.

Einwaagen		Ansatz 1.1	Ansatz 1.2	Ansatz 1.3	Ansatz 1.4A	Ansatz 1.4B				
Menge IL6-Lsg / g		0.151	0.149	0.147	0.149	0.149	Extr.-Bedingungen: 25 min			
mit Tol. aufgefüllt auf g		1.502	4.307	4.301	4.304	4.303				
Menge REE-Lsg / g		REE28/2.571 (pH 4.30)	REE28/2.609 (pH 4.30)	REE28/2.577 (pH 4.30)	REE29/0.328 (pH 0.31)	REE30/0.429 (pH 1.06)	Phasentrennung: 3 min			
Temperatur / °C		RT	RT	60	60	60				
IL-Konzentration / $\mu\text{mol/g}$		55.8	20.4	20.2	20.4	20.4				
REE-Konzentration / mmol/g		0.16	0.16	0.16	1.23	1.01				
Molverhältnis IL : REE		0.224	0.215	0.215	0.225	0.209				
Effizienz / %		7.3	7.3	8.1	9.6	6.7				
D-Werte	La	0.0073	0.0058	0.0132	0.0270	0.0020				
	Ce	0.0139	0.0119	0.0168	0.0297	0.0044				
	Pr	0.0215	0.0189	0.0212	0.0332	0.0072				
	Nd	0.0257	0.0230	0.0232	0.0339	0.0091				
	Sm	0.0507	0.0471	0.0407	0.0502	0.0227				
	Eu	0.0574	0.0546	0.0498	0.0598	0.0311				
	Gd	0.0414	0.0395	0.0409	0.0530	0.0262				
	Tb	0.0639	0.0641	0.0681	0.0862	0.0537				
	Dy	0.0750	0.0772	0.0834	0.1035	0.0718				
	Ho	0.0851	0.0903	0.1005	0.1239	0.0922				
	Er	0.1060	0.1096	0.1207	0.1497	0.1167				
	Tm	0.1569	0.1665	0.1776	0.2150	0.1783				
	Yb	0.2146	0.2253	0.2274	0.2844	0.2385				
	Lu	0.2443	0.2564	0.2577	0.3162	0.2688				
REE	wässrige Phase 1.1		wässrige Phase 1.2		wässrige Phase 1.3		wässrige Phase 1.4A		wässrige Phase 1.4B	
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE
	$\mu\text{g/L}$	μmol	$\mu\text{g/L}$	μmol	$\mu\text{g/L}$	μmol	$\mu\text{g/L}$	μmol	$\mu\text{g/L}$	μmol
La	84.20	26.41	70.61	26.87	77.35	28.23	64.22	26.39	70.31	27.93
Ce	87.99	27.36	72.85	27.48	80.25	29.04	66.13	26.94	72.32	28.48
Pr	88.07	27.23	74.20	27.84	81.57	29.35	65.35	26.47	70.97	27.80
Nd	95.39	28.81	80.19	29.39	88.40	31.07	72.91	28.85	80.19	30.68
Sm	99.27	28.76	84.43	29.68	92.64	31.24	78.95	29.97	87.04	31.95
Eu	90.60	25.97	76.86	26.74	83.83	27.97	74.41	27.95	81.32	29.53
Gd	118.5	32.83	99.77	33.54	108.7	35.05	90.43	32.82	98.89	34.70
Tb	91.55	25.09	78.08	25.97	85.37	27.24	70.94	25.48	78.22	27.16
Dy	106.0	28.42	88.79	28.88	96.81	30.21	71.86	25.24	79.09	26.86
Ho	102.1	26.97	84.79	27.18	92.71	28.50	76.59	26.50	83.26	27.86
Er	100.0	26.04	83.75	26.47	90.39	27.40	74.66	25.48	81.68	26.95
Tm	96.49	24.88	80.50	25.19	86.91	26.08	73.78	24.93	80.82	26.40
Yb	93.99	23.66	78.07	23.85	84.90	24.88	61.83	20.39	68.64	21.89
Lu	96.51	24.03	79.57	24.04	86.78	25.15	71.53	23.33	79.03	24.93
A g	25.72		25.12		25.10		25.79		25.28	
a g	0.222		0.201		0.202		0.203		0.205	
B g	8.279		11.07		10.04		10.97		11.06	
b g	0.202		0.211		0.200		0.202		0.203	
C g	9.169		8.045		8.119		8.255		8.208	

REE	organische Phase 1.1		organische Phase 1.2		organische Phase 1.3		organische Phase 1.4A		organische Phase 1.4B	
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE
	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol
La	0.415	0.192	0.824	0.155	1.913	0.374	4.624	0.713	0.338	0.055
Ce	0.828	0.380	1.746	0.326	2.515	0.488	5.233	0.800	0.768	0.125
Pr	1.286	0.586	2.830	0.526	3.232	0.623	5.780	0.879	1.245	0.201
Nd	1.663	0.740	3.716	0.675	3.823	0.720	6.573	0.977	1.770	0.279
Sm	3.412	1.457	8.020	1.397	7.037	1.271	10.55	1.504	4.801	0.726
Eu	3.529	1.491	8.477	1.461	7.790	1.392	11.86	1.672	6.138	0.918
Gd	3.329	1.360	7.957	1.325	8.298	1.433	12.76	1.739	6.284	0.908
Tb	3.971	1.605	10.11	1.666	10.85	1.854	16.28	2.195	10.20	1.459
Dy	5.396	2.132	13.84	2.230	15.08	2.521	19.80	2.611	13.78	1.928
Ho	5.894	2.295	15.45	2.453	17.40	2.866	25.28	3.285	18.63	2.568
Er	7.192	2.761	18.53	2.901	20.36	3.306	29.76	3.813	23.15	3.146
Tm	10.27	3.904	27.05	4.193	28.82	4.634	42.24	5.358	34.99	4.708
Yb	13.68	5.077	35.51	5.374	36.04	5.657	46.83	5.799	39.75	5.221
Lu	15.99	5.869	41.18	6.164	41.75	6.481	60.24	7.378	51.58	6.701
A g	45.65		45.15		45.26		45.19		45.19	
a g	0.223		0.254		0.249		0.298		0.301	
B g	8.388		4.538		4.814		5.134		5.505	
b g	0.223		0.256		0.262		0.304		0.301	
C g	8.344		8.311		8.136		8.360		8.276	

Einwaagen		Ansatz 1.5	Ansatz 2.1	Ansatz 2.2	Ansatz 2.3	Extr.-Bedingungen: 25 min
Menge IL6-Lsg / g		IL6 0.162 und IL13 0.057	0.151	1.048	1.477	
mit Tol. aufgefüllt auf g		4.404	1.305	4.315	4.319	
Menge REE-Lsg / g		REE30/0.461 (pH 1.06)	REE31/2.536 (pH 1.03)	REE31/2.576 (pH 1.03)	REE31/2.581 (pH 1.03)	Phasentrennung: 3 min
Temperatur / °C		60	RT	60	60	
IL-Konzentration / $\frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$		21.6	63.3	20.2	156	
REE-Konzentration / $\frac{\text{mmol}}{\text{g}}$		1.01	0.16	0.16	0.16	
Molverhältnis IL : REE		0.211	0.226	0.218	2.174	
Effizienz / %		14.6	3.9	2.6	56.4	
D-Werte	La	0.1273	0.0012	$6.2 \cdot 10^{-4}$	0.0379	
	Ce	0.1286	0.0025	0.0014	0.0979	
	Pr	0.1305	0.0041	0.0023	0.1743	
	Nd	0.1251	0.0054	0.0030	0.2502	
	Sm	0.1364	0.0131	0.0076	0.7906	
	Eu	0.1470	0.0167	0.0102	1.114	
	Gd	0.1370	0.0132	0.0085	0.999	
	Tb	0.1622	0.0253	0.0174	2.269	
	Dy	0.1698	0.0344	0.0235	3.654	
	Ho	0.1885	0.0436	0.0296	4.429	
	Er	0.2048	0.0592	0.0387	6.460	
	Tm	0.2497	0.0947	0.0603	9.743	
	Yb	0.2950	0.1342	0.0803	13.29	
	Lu	0.3151	0.1608	0.0933	14.85	

7 Experimenteller Teil

REE	wässrige Phase 1.5B		wässrige Phase 2.1		wässrige Phase 2.2		wässrige Phase 2.3	
	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	Menge REE μmol	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	Menge REE μmol	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	Menge REE μmol	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	Menge REE μmol
La	64.54	26.80	66.19	26.06	65.21	27.22	61.13	25.92
Ce	66.65	27.44	68.66	26.80	68.05	28.16	59.99	25.22
Pr	65.62	26.86	70.78	27.47	69.71	28.69	57.81	24.16
Nd	73.70	29.47	76.92	29.17	75.17	30.22	57.16	23.34
Sm	80.14	30.75	81.39	29.61	80.69	31.12	42.88	16.80
Eu	75.72	28.74	74.41	26.78	73.53	28.06	34.35	13.31
Gd	92.48	33.93	95.99	33.39	94.72	34.93	45.91	17.19
Tb	73.41	26.65	75.68	26.05	74.95	27.35	22.81	8.453
Dy	74.82	26.56	86.61	29.15	86.26	30.78	18.23	6.607
Ho	79.17	27.69	83.32	27.63	82.68	29.07	15.38	5.492
Er	77.63	26.77	82.03	26.82	82.20	28.50	11.01	3.877
Tm	77.85	26.58	80.22	25.97	80.46	27.62	7.843	2.734
Yb	66.78	22.26	79.18	25.03	80.51	26.98	6.029	2.052
Lu	78.30	25.82	81.34	25.43	83.26	27.59	5.703	1.920
A g	25.37		25.48		25.41		25.71	
a g	0.203		0.204		0.205		0.198	
B g	11.52		11.05		11.48		11.10	
b g	0.207		0.209		0.203		0.197	
C g	8.295		8.280		8.274		8.073	
REE	organische Phase 1.5B		organische Phase 2.1		organische Phase 2.2		organische Phase 2.3	
	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	Menge REE μmol	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	Menge REE μmol	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	Menge REE μmol	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	Menge REE μmol
La	21.02	3.413	0.245	0.031	0.161	0.017	4.774	0.983
Ce	21.92	3.528	0.548	0.068	0.370	0.038	12.10	2.469
Pr	21.91	3.507	0.913	0.112	0.638	0.065	20.76	4.212
Nd	23.59	3.688	1.299	0.156	0.900	0.090	29.46	5.840
Sm	27.96	4.194	3.367	0.389	2.454	0.235	69.83	13.28
Eu	28.48	4.226	3.907	0.446	3.030	0.288	78.82	14.83
Gd	32.41	4.648	3.994	0.441	3.242	0.297	94.46	17.17
Tb	30.45	4.321	6.044	0.660	5.235	0.475	106.6	19.18
Dy	32.50	4.510	9.386	1.003	8.150	0.723	137.2	24.14
Ho	38.18	5.221	11.44	1.204	9.853	0.862	140.3	24.32
Er	40.67	5.484	15.30	1.588	12.79	1.103	146.5	25.04
Tm	49.73	6.639	23.94	2.460	19.50	1.665	157.4	26.64
Yb	50.39	6.567	33.48	3.358	25.99	2.166	165.0	27.26
Lu	63.11	8.134	41.21	4.088	31.22	2.573	174.4	28.50
A g	46.79		45.57		45.27		45.36	
a g	0.297		0.353		0.379		0.301	
B g	5.307		5.543		4.891		7.072	
b g	0.302		0.353		0.340		0.307	
C g	8.145		8.561		8.396		8.245	

7.10 Rückextraktion der Seltenerdmetalle aus der beladenen organischen Phase

Zuerst wurde für jede Rückextraktion eine nahezu quantitative Extraktion aller REE durchgeführt, bezeichnet im Folgenden als Beladung der organischen Phase, um eine REE beladene organische Phase zu generieren. Nach dieser nahezu quantitativen Extraktion wurde ein Aliquot d der Gesamtmenge der organischen Phase D weiter verdünnt und der ICP-MS-Analyse zugeführt.

Die Angabe des REE-Gehaltes der REE beladenen organischen Phase erfolgt als Konzentration, um die REE-Mengen der folgenden Fällungs- und Rückextraktionsexperimente nachvollziehen zu können. Für jedes Fällungs- oder Rückextraktionsexperiment wurde die in den Tabellen angegebene Menge der REE beladenen organischen Phase als IL-Phase verwendet. Sonst gilt die allgemeine Arbeitsvorschrift aus Abschnitt 7.7.

Da bei quantitativen Rückextraktionen die Selektivität keine Bedeutung hat wurde auf die Angabe der *D*-Werte verzichtet.

7.10.1 Fällung von Seltenerdmetallen als Oxalate und Carbonate

Die Phasentrennung beider Fällungsexperimente (Ansatz 2 und 3) erfolgte durch Zentrifugation. Als oberste Phase wurde die organische Phase zuerst abgetrennt. Durch mehrfaches Waschen mit anschließender Zentrifugation wurde die wässrige Phase vom Niederschlag getrennt.

Einwaagen	Ansatz 1 Beladung der org. Phase	Ansatz 2 (Fällung als Oxalate)	Ansatz 3 (Fällung als Carbonate)
Menge IL-Lsg / g	IL9 / 9.376	1.097 g der org. Phase nach Extr. Ansatz 1	1.158 g der org. Phase nach Extr. Ansatz 1
mit Tol. aufgefüllt auf g	-	3.001	3.505
wässrige Lsg / g	REE16 / 13.08	2.853 g $K_2C_2O_4$ -Lsg (1.352 mmol/g, pH = 8.01)	3.862 g $NaHCO_3$ -Lsg (1.009 mmol/g, pH = 7.95)
Extr.-Bedingungen:	RT / 180 min	RT / 15 min	RT / 15 min
Phasentrennung:	RT / 5 min	RT / Zentrifugation	RT / Zentrifugation
Molverhältnis Fällungsreagenz : REE	-	14.64	14.01
% REE im Niederschlag	-	84.1	79.6*
% REE in der org. Phase	-	2.3	16.1*
% REE in der wässrigen Phase	-	13.6	3.17

REE	organische Phase 1		wässrige Phase 2		organische Phase 2		Niederschlag 2	
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE
	µg / L	µmol / g	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol
La	49.87	14.93	0.053	0.085	0.058	0.082	4.090	17.01
Ce	54.27	16.10	0.518	0.829	0.101	0.143	4.000	16.49
Pr	55.66	16.42	0.493	0.784	0.080	0.113	4.524	18.55
Nd	59.28	17.09	0.484	0.753	0.082	0.112	4.557	18.25
Sm	64.25	17.77	0.514	0.767	0.087	0.115	4.964	19.07
Eu	60.42	16.53	0.501	0.739	0.087	0.113	4.679	17.79
Gd	76.95	20.35	0.735	1.048	0.126	0.158	5.796	21.29
Tb	61.07	15.98	0.176	0.249	0.207	0.257	4.702	17.09
Dy	71.43	18.28	0.710	0.980	0.427	0.520	5.010	17.81
Ho	68.94	17.38	1.746	2.373	0.598	0.717	4.530	15.87
Er	69.24	17.21	3.275	4.390	0.725	0.858	3.770	13.02
Tm	69.68	17.15	5.062	6.718	0.824	0.965	3.246	11.10
Yb	71.61	17.21	6.139	7.954	0.846	0.967	2.763	9.225
Lu	74.90	17.80	7.475	9.578	0.922	1.043	2.673	8.826
A g	46.50	D g 8.495	24.62		45.43		52.64	
a g	0.353	d g 0.432	0.223		0.227		0.180	
B g	5.796		45.24		25.24		45.95	
b g	0.350		0.201		0.227		0.224	
C g	8.239		9.031		8.923		9.644	

D: Gesamtmenge der org. Phase. d: für die ICP-MS-Messung entnommener Aliquot.

REE	wässrige Phase 3		organische Phase 3*		Niederschlag 3*	
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE
	µg / L	µmol	µg / L	µmol	µg / L	µmol
La	0.339	0.588	0.175	0.267	3.237	17.51
Ce	0.309	0.532	0.184	0.278	3.468	18.59
Pr	0.291	0.498	0.184	0.278	3.537	18.86
Nd	0.308	0.515	0.192	0.282	3.584	18.67
Sm	0.297	0.476	0.263	0.371	3.879	19.38
Eu	0.283	0.449	0.286	0.400	3.675	18.17
Gd	0.377	0.578	0.437	0.590	4.530	21.64
Tb	0.316	0.479	0.923	1.234	3.732	17.64
Dy	0.372	0.552	0.510	0.667	4.074	18.83
Ho	0.416	0.608	1.844	2.374	3.666	16.70
Er	0.483	0.696	4.224	5.362	2.846	12.78
Tm	0.602	0.859	6.977	8.769	2.219	9.868
Yb	0.682	0.950	8.775	10.77	1.645	7.142
Lu	0.742	1.022	11.21	13.60	1.315	5.646
A g	27.60		45.13		45.04	
a g	0.224		0.230		0.161	
B g	45.12		25.91		45.26	
b g	0.221		0.232		0.169	
C g	9.581		9.676		10.04	

* Trotz 30 min Zentrifugation Reste an Niederschlag in organischer Phase

7.10.2 Stripping durch unterschiedliche Reagenzien

Einwaagen			Ansatz 1 Beladung der org. Phase		Ansatz 2 <i>Stripping</i> mit Ameisensäure			
Menge IL-Lsg / g			IL9 / 10.58		1.052 g der org. Phase von Extraktion Ansatz 1			
wässrige Lsg / g			REE27 / 10.37		1.755 g H ₂ CO ₂ -Lsg (3.380 mmol/g, pH 1.22)			
Extr.-Bedingungen			RT / 30 min		RT / 25 min			
Phasentrennung			RT / 5 min		RT / 2 min			
Molverhältnis <i>Stripping</i> - Reagenz : REE			-		36.81			
<i>Stripping</i> -Effizienz / %			-		4.75			
REE	wässrige Phase 1		organische Phase 1		wässrige Phase 2		organische Phase 2	
	Messwert µg / L	Menge REE µmol / g	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol
La	1.023	0.189	899.3	100.0	9.018	2.388	19.35	9.093
Ce	0.905	0.166	943.2	104.0	4.660	1.223	21.77	10.14
Pr	0.868	0.158	969.5	106.3	3.123	0.815	22.71	10.52
Nd	0.842	0.150	1000	107.1	2.469	0.630	23.19	10.49
Sm	0.810	0.138	1078	110.8	1.678	0.410	25.45	11.05
Eu	0.788	0.133	1029	104.6	1.510	0.365	25.13	10.79
Gd	0.991	0.162	1292	126.9	2.298	0.537	30.02	12.46
Tb	0.775	0.125	1071	104.1	1.248	0.289	25.55	10.49
Dy	0.862	0.136	1227	116.7	1.139	0.258	29.15	11.71
Ho	2.102	0.327	1195	111.9	0.959	0.214	28.96	11.46
Er	0.842	0.129	1150	106.2	0.776	0.171	28.39	11.08
Tm	0.811	0.123	1226	112.1	0.623	0.136	29.56	11.42
Yb	0.860	0.127	1223	109.2	0.550	0.117	29.23	11.03
Lu	0.848	0.124	1307	115.4	0.524	0.110	31.48	11.74
	wässrige Phase 1		organische Phase 1		wässrige Phase 2		organische Phase 2	
A g	20.10	D g 10.02	46.86		20.15		45.65	
a g	0.200	d g 0.311	0.809		0.203		0.222	
B g	6.429		8.275		9.570		8.785	
b g	0.206		10.02 ^b		0.212		0.226	
C g	8.197		0.311 ^d		8.173		8.167	

D: Gesamtmenge der org. Phase. d: für die ICP-MS-Messung entnommener Aliquot.

Einwaagen		Ansatz 3, Beladung der org. Phase	Ansatz 4 <i>Stripping</i> mit Ameisensäure
Menge IL-Lsg.		IL9 / 9.376 g	1.058 g der org. Phase von Extraktion Ansatz 3
Mit Tol. Aufgefüllt auf g		-	1.502
wässrige Lsg.		REE16 / 13.08 g	1.569 g H ₂ CO ₂ -Lsg (2.264 mmol/g), mit NaOH auf pH 5.50 eingestellt
Extr.-Bedingungen		RT / 180 min	RT / 20 min
Phasentrennung		RT / 5 min	RT / 2 min
Molverhältnis <i>Stripping</i> -Reagenz : REE		-	15.04
<i>Stripping</i> -Effizienz %		-	11.3

REE	organische Phase 3		wässrige Phase 4		organische Phase 4	
	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	Menge REE $\mu\text{mol} / \text{g}$	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	Menge REE μmol	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	Menge REE μmol
La	55.86	13.83	19.85	5.946	33.75	9.691
Ce	61.03	14.98	15.04	4.466	42.98	12.24
Pr	62.13	15.16	11.95	3.529	46.83	13.26
Nd	68.04	16.22	10.31	2.974	51.91	14.35
Sm	72.29	16.53	8.216	2.274	59.44	15.77
Eu	67.46	15.26	6.909	1.892	56.65	14.87
Gd	85.96	18.80	9.161	2.424	71.32	18.09
Tb	68.19	14.75	4.258	1.115	60.11	15.09
Dy	80.09	16.95	3.067	0.785	72.20	17.72
Ho	78.06	16.27	2.107	0.532	71.09	17.19
Er	77.78	15.99	1.340	0.333	72.18	17.21
Tm	78.18	15.91	0.855	0.211	73.07	17.25
Yb	81.21	16.14	0.681	0.164	75.10	17.31
Lu	84.68	16.64	0.566	0.135	79.18	18.05
A g	45.14	D g 8.495	25.03		45.13	
a g	0.412	d g 0.311	0.222		0.223	
B g	4.181		9.431		5.502	
b g	0.349		0.214		0.227	
C g	8.142		8.384		8.117	

D: Gesamtmenge der org. Phase d: für die ICP-MS-Messung entnommener Aliquot.

Einwaagen			Ansatz 5 <i>Stripping</i> mit Citronensäure		Ansatz 6 <i>Stripping</i> mit Citronensäure		Extr.-Bedingungen: RT / 20 min Phasentrennung: RT / 2 min	
Menge IL-Lsg			1.141 g der org. Phase von Extraktion Ansatz 3		1.058 g der org. Phase von Extraktion Ansatz 3			
Mit Tol. Aufgefüllt auf g			1.500		1.504			
wässrige Lsg			1.564 g C ₆ H ₈ O ₇ -Lsg (2.250 mmol/g, pH 0.93)		1.719 g C ₆ H ₈ O ₇ -Lsg (2.046 mmol/g), mit NaOH auf pH 3.25 eingestellt)			
Molverhältnis <i>Stripping</i> - Reagenz : REE			13.80		14.59			
<i>Stripping</i> -Effizienz %			73.8		70.0			
REE	wässrige Phase 5		organische Phase 5		wässrige Phase 6		organische Phase 6	
	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol
La	48.21	15.24	2.386	0.749	49.36	14.37	3.524	1.153
Ce	51.25	16.06	3.805	1.184	52.77	15.23	4.677	1.518
Pr	51.25	15.97	4.559	1.411	53.66	15.40	5.091	1.643
Nd	54.07	16.46	5.001	1.512	56.88	15.95	5.311	1.674
Sm	56.62	16.53	7.199	2.088	60.80	16.35	6.529	1.974
Eu	52.94	15.29	7.785	2.234	55.97	14.89	6.980	2.088
Gd	65.15	18.19	10.03	2.781	69.90	17.98	9.602	2.776
Tb	47.98	13.25	13.35	3.663	49.78	12.67	13.09	3.745
Dy	50.03	13.52	19.66	5.276	48.65	12.11	21.31	5.962
Ho	45.28	12.05	25.03	6.618	40.45	9.918	28.41	7.831
Er	38.69	10.16	29.18	7.608	31.06	7.510	34.59	9.402
Tm	35.50	9.226	35.63	9.197	26.39	6.317	41.67	11.21
Yb	31.85	8.081	37.99	9.574	21.70	5.071	45.45	11.94
Lu	32.54	8.165	43.30	10.792	21.48	4.965	50.98	13.25

	wässrige Phase 5	organische Phase 5	wässrige Phase 6	organische Phase 6
A g	26.83	45.15	25.09	45.62
a g	0.221	0.237	0.221	0.219
B g	9.240	6.071	9.099	5.653
b g	0.213	0.220	0.212	0.222
C g	8.316	8.321	8.308	8.567

Einwaagen			Ansatz 7 Stripping mit Malonsäure		Ansatz 8 Stripping mit Malonsäure			
Menge IL-Lsg			1.083 g der org. Phase von Extraktion Ansatz 3		1.121 g der org. Phase von Extraktion Ansatz 3		Extr.-Bedingungen: RT / 20 min	
Mit Tol. Aufgefüllt auf g			1.523		1.502			
wässrige Lsg			1.642 g C ₃ H ₄ O ₄ -Lsg (2.250 mmol/g, pH 0.71)		1.672 g C ₃ H ₄ O ₄ -Lsg (2.250 mmol/g), mit NaOH auf pH 3.63 eingestellt		Phasentrennung: RT / 2 min	
Molverhältnis Stripping- Reagenz : REE			15.27		15.02			
Stripping-Effizienz %			44.4		34.5			
REE	wässrige Phase 7		organische Phase 7		wässrige Phase 8		organische Phase 8	
	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol
La	50.12	14.23	6.479	2.000	32.40	10.30	18.63	6.594
Ce	48.29	13.59	12.47	3.816	30.10	9.486	24.80	8.702
Pr	44.04	12.32	17.30	5.264	27.55	8.634	27.94	9.749
Nd	42.66	11.66	21.32	6.338	25.78	7.893	31.49	10.73
Sm	35.42	9.287	32.27	9.203	28.22	8.288	34.14	11.16
Eu	31.25	8.107	33.24	9.379	27.06	7.863	32.85	10.63
Gd	41.27	10.35	38.27	10.44	32.46	9.116	40.66	12.71
Tb	25.72	6.380	38.82	10.47	23.34	6.485	36.64	11.34
Dy	23.91	5.801	48.05	12.68	20.72	5.631	46.30	14.01
Ho	21.00	5.020	50.79	13.20	16.32	4.370	50.43	15.03
Er	15.93	3.755	54.42	13.95	11.38	3.005	54.32	15.97
Tm	12.39	2.892	58.56	14.86	8.804	2.301	57.68	16.79
Yb	9.473	2.158	61.40	15.21	6.773	1.728	59.72	16.97
Lu	8.463	1.907	66.74	16.36	5.500	1.388	65.57	18.43
A g	25.39		45.40		25.50		45.16	
a g	0.223		0.222		0.223		0.221	
B g	9.142		5.686		10.14		6.456	
b g	0.216		0.220		0.213		0.221	
C g	8.180		8.101		8.136		8.236	

Einwaagen			Ansatz 9 <i>Beladung der org. Phase</i>		Ansatz 10 <i>Stripping mit EDTA</i>	
Menge IL-Lsg.			IL9 / 10.58 g		4.492 g der org. Phase von Extraktion Ansatz 9	
wässrige Lsg.			REE27 / 10.37 g		4.500 g K ₂ C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₈ -Lsg (0.245 mmol/g)	
Extr.-Bedingungen			RT / 30 min		RT / 20 min	
Phasentrennung			RT / 5 min		RT / 2 min	
Molverhältnis <i>Stripping</i> -Reagenz : REE			-		1.53	
<i>Stripping</i> -Effizienz %			-		49.2	
REE	organische Phase 9		wässrige Phase 10		organische Phase 10	
	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE	Messwert	Menge REE
	µg / L	µmol / g	µg / L	µmol	µg / L	µmol
La	96.64	6.306	63.85	34.20	25.33	13.55
Ce	102.6	6.637	68.40	36.32	25.22	13.38
Pr	104.5	6.722	75.36	39.79	18.13	9.562
Nd	113.0	7.101	84.72	43.70	15.56	8.017
Sm	122.0	7.354	87.97	43.52	18.97	9.376
Eu	112.3	6.698	76.18	37.29	23.15	11.32
Gd	144.3	8.318	95.21	45.04	32.47	15.35
Tb	114.1	6.507	53.57	25.08	49.15	22.98
Dy	132.6	7.396	40.83	18.69	80.64	36.88
Ho	128.6	7.067	27.49	12.40	92.37	41.62
Er	128.3	6.953	16.40	7.294	103.5	45.99
Tm	130.8	7.018	12.16	5.355	112.1	49.32
Yb	132.9	6.961	7.516	3.231	118.1	50.72
Lu	140.4	7.273	6.106	2.596	125.3	53.22
A g	45.15	D g	10.02	45.09	45.33	
a g	0.492	d g	0.612	0.230	0.225	
B g	5.267			9.827	9.787	
b g	0.469			0.224	0.226	
C g	8.785			8.646	8.518	

D: Gesamtmenge der org. Phase d: für die ICP-MS-Messung entnommener Aliquot.

Einwaagen	Ansatz 11, <i>Beladung der org. Phase</i>	Ansatz 12 <i>Stripping mit EDTA und 1-(2-Ethylhexyl)imidazol</i>	Ansatz 13 <i>Stripping mit Citronensäure und 1-(2-Ethylhexyl)imidazol</i>
Menge IL-Lsg	IL6 / 6.251 g	1.084 g der org. Phase nach Extraktion Ansatz 11	1.085 g der org. Phase nach Extraktion Ansatz 11
wässrige Lsg	REE19 / 9.072 g	5.818 g Lsg.: (0.172 mmol/g K ₂ EDTA, 0.345 mmol/g C ₈ im)	3.759 g Lsg.: (0.798 mmol/g C ₆ H ₈ O ₇ , 0.611 mmol/g C ₈ im)
Mit Tol. Aufgefüllt auf g	7.634	1.553	1.507
Extr.-Bedingungen	RT / 120 min	RT / 20 min	RT / 20 min
Phasentrennung	RT / 5 min	RT / 5 min	RT / 5 min
Molverhältnis <i>Stripping</i> -Reagenz : REE	-	5.649	16.89
Molverhältnis <i>Stripping</i> -Reagenz : Imidazol	-	0.50	1.31
<i>Stripping</i> -Effizienz %	-	93.0	85.3

REE	organische Phase 11		wässrige Phase 12		wässrige Phase 13	
	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	Menge REE $\mu\text{mol} / \text{g}$	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	Menge REE μmol	Messwert $\mu\text{g} / \text{L}$	Menge REE μmol
La	13.88	4.072	9.254	4.285	10.37	4.303
Ce	24.33	7.076	16.60	7.620	18.64	7.667
Pr	29.63	8.569	19.98	9.120	22.33	9.133
Nd	34.08	9.629	22.44	10.01	25.29	10.11
Sm	41.15	11.15	27.02	11.56	29.90	11.46
Eu	46.80	12.55	30.74	13.01	33.99	12.89
Gd	50.06	12.97	32.61	13.34	36.07	13.22
Tb	53.55	13.73	34.79	14.08	37.49	13.60
Dy	51.19	12.84	32.45	12.84	34.06	12.08
Ho	56.23	13.89	35.83	13.97	36.74	12.84
Er	55.80	13.60	34.04	13.09	33.51	11.55
Tm	59.33	14.31	36.92	14.06	35.08	11.97
Yb	61.75	14.54	37.50	13.94	34.32	11.43
Lu	63.54	14.80	38.50	14.15	35.43	11.67
A g	45.09	D g	6.566	28.50	28.76	
a g	0.397	d g	0.349	0.161	0.162	
B g	5.497		6.943	6.244		
b g	0.363		0.155	0.165		
C g	8.264		8.085	8.432		

D: Gesamtmenge der org. Phase d: für die ICP-MS-Messung entnommener Aliquot.

7.10.3 *Scrubbing* durch Salzsäure-Lösungen

Das *Scrubbing* durch Salzsäure-Lösungen unterschiedlicher pH-Werte war ursprünglich als *Stripping*-experiment konzipiert und wurde daher als Reihenexperiment durchgeführt. Dies bedeutet, dass die REE beladene organische Phase nacheinander mit allen HCl-Lösungen gewaschen wurde, ohne Austausch der organischen Phase: Zuerst wurde die unter Ansatz 2 angegebene Menge der REE beladenen organischen Phase mit der angegebenen Menge der HCl-Lösung (pH 1.50) gerührt. Anschließend wurde die wässrige Phase abgetrennt und der ICP-MS-Analytik zugeführt. Die organische Phase wurde ohne Analytik im Anschluss mit der angegebenen Menge der HCl-Lösung des nächsten Ansatzes (pH 1.35) gerührt. Diese Prozedur wurde bis Ansatz 6 wiederholt. Der REE-Gehalt der organischen Phase wurde über die Massenbilanz berechnet.

Einwaagen		Ansatz 1 Beladung der org. Phase	Ansatz 2 <i>Scrubbing</i> (pH 1.50)	Ansatz 3 <i>Scrubbing</i> (pH 1.35)	Ansatz 4 <i>Scrubbing</i> (pH 1.20)	Ansatz 5 <i>Scrubbing</i> (pH 1.05)	Ansatz 6 <i>Scrubbing</i> (pH 0.90)
Menge org.-Lsg	g	IL6 / 6.262	2.501	-	-	-	
mit Tol. aufgefüllt auf	g	10.00	-	-	-	-	-
wässrige Lsg	g	REE32/8.466	HCl / 2.542	HCl / 2.501	HCl / 2.503	HCl / 2.509	HCl / 2.500
Extraktionsbedingungen		RT / 180 min	RT / 10 min	RT / 10 min	RT / 10 min	RT / 10 min	RT / 10 min
Phasenseparation		RT / *	RT / 2 min	RT / 2 min	RT / 2 min	RT / 2 min	RT / 2 min
<i>Scrubbing</i> -Effizienz	%	-	4.32	10.1	14.5	18.6	22.4

				Ansatz 2	Ansatz 3	Ansatz 4	Ansatz 5	Ansatz 6	
D-Werte				La	4.260	1.176	0.5389	0.1414	0.0010
				Ce	9.092	2.709	1.329	0.6590	0.3653
				Pr	14.31	4.626	2.339	1.274	0.8469
				Nd	19.26	6.261	3.133	1.715	1.102
				Sm	33.43	12.89	6.820	3.921	2.436
				Eu	35.61	13.78	7.527	4.411	2.730
				Gd	26.71	9.666	5.143	3.048	1.930
				Tb	37.52	14.83	8.311	4.903	3.016
				Dy	43.83	18.39	10.27	5.926	3.493
				Ho	46.72	19.88	11.60	6.936	4.168
				Er	54.43	26.11	14.99	8.935	5.469
				Tm	68.02	37.68	21.70	12.95	7.837
				Yb	80.73	52.42	31.25	18.83	11.58
Lu	86.17	60.60	36.70	22.21	13.45				
REE	organische Phase 1		wässrige Phase 2		wässrige Phase 3		wässrige Phase 4		
	Messwert µg / L	Menge REE µmol / g	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol	
La	30.58	79.56	42.84	4.127	119.4	8.078	108.2	6.175	
Ce	31.87	82.20	23.27	2.222	81.23	5.448	112.0	6.336	
Pr	32.76	84.02	15.77	1.498	57.10	3.808	93.80	5.277	
Nd	33.77	84.61	12.28	1.139	46.39	3.023	83.32	4.579	
Sm	36.41	87.51	7.792	0.694	26.70	1.669	52.19	2.751	
Eu	35.14	83.57	7.072	0.623	24.26	1.500	46.49	2.425	
Gd	43.44	99.83	11.55	0.983	41.19	2.462	76.84	3.873	
Tb	35.96	81.77	6.878	0.579	23.22	1.373	43.84	2.187	
Dy	41.05	91.29	6.747	0.556	21.72	1.256	42.00	2.049	
Ho	39.97	87.58	6.172	0.501	19.66	1.120	36.78	1.768	
Er	39.18	84.65	5.208	0.417	14.89	0.837	28.83	1.366	
Tm	40.81	87.30	4.357	0.345	10.91	0.607	21.47	1.007	
Yb	41.24	86.13	3.718	0.288	8.000	0.435	15.42	0.706	
Lu	43.57	89.99	3.683	0.282	7.336	0.394	13.98	0.633	
A g	43.90	D g	9.166	20.49		15.77		15.44	
a g	0.351	d g	0.334	0.238		0.267		0.257	
B g	4.391			4.216		4.997		4.243	
b g	0.355			0.232		0.251		0.248	
C g	8.504			8.525		7.973		7.725	
REE	wässrige Phase 5		wässrige Phase 6		<div><div>wässrige Phase 5</div><div>wässrige Phase 6</div><div>D: Gesamtmenge der org. Phase, d: Aliquot zur ICP-MS-Messung.</div></div>				
	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol					
La	38.69	2.915	7.391	0.669					
Ce	67.95	5.076	27.32	2.450					
Pr	73.07	5.427	41.98	3.744					
Nd	72.81	5.283	49.49	4.312					
Sm	54.78	3.813	52.06	4.351					
Eu	48.98	3.374	48.24	3.989					
Gd	73.94	4.921	64.07	5.120					
Tb	46.74	3.078	47.53	3.758					
Dy	47.18	3.039	51.83	4.008					
Ho	40.72	2.584	45.52	3.468					
Er	32.94	2.061	37.89	2.847					
Tm	25.30	1.568	30.87	2.296					
Yb	18.40	1.113	22.94	1.666					
Lu	16.74	1.001	21.43	1.539					
		A g	15.77						
		a g	0.259						
		B g	5.468						
		b g	0.256						
		C g	8.053						
		A g	15.41						
		a g	0.258						
		B g	6.212						
		b g	0.261						
		C g	8.841						

D: Gesamtmenge der org. Phase,
d: Aliquot zur ICP-MS-Messung.

7.11 Extraktion von Seltenerdmetallen in Gegenwart anderer Metalle

Einziger Unterschied dieser Extraktion ist die Anwesenheit von anderen Metallen in der wässrigen Phase vor der Extraktion. Daher wurden zwei wässrige Lösungen, eine REE- und eine M^{n+} -Lösung zur organischen IL-Lösung pipettiert. Die Metall-Konzentrationen der M^{n+} -Lösung sind rechts in der unten stehenden Tabelle zu finden. Sonst gilt die allgemeine Arbeitsvorschrift aus Abschnitt 7.7. Die Angabe von **d** bezeichnet den für die Konzentrationsbestimmung per ICP-MS-Analytik entnommenen Aliquot der M^{n+} -Lösung.

Einwaagen			Ansatz 1					
Menge IL6-Lsg / g			0.391		Extr.-Bedingungen: RT / 20 min			
mit Tol. aufgefüllt auf g			1.407					
Menge REE33-Lsg / g			2.280		Phasentrennung: RT / 3 min			
Menge M ⁿ⁺ -Lsg / g			2.691					
Molverhältnis IL : REE			0.66					
Molverhältnis IL : M ⁿ⁺			0.23					
REE	wässrige Phase 1		organische Phase 1		D-Werte	Effizienz		
	Messwert µg / L	Menge REE µmol	Messwert µg / L	Menge REE µmol				
La	12.20	24.53	0.493	0.613	0.0250	2.52		
Ce	12.52	24.95	0.494	0.609	0.0244	2.50		
Pr	13.35	26.46	0.493	0.604	0.0228	2.39		
Nd	13.02	25.21	0.513	0.614	0.0244	2.37		
Sm	13.74	25.52	0.544	0.625	0.0245	2.40		
Eu	13.47	24.75	0.551	0.626	0.0253	2.58		
Gd	17.10	30.37	0.658	0.723	0.0238	2.35		
Tb	14.45	25.39	0.550	0.598	0.0235	2.48		
Dy	15.50	26.63	0.549	0.584	0.0219	2.16		
Ho	15.68	26.55	0.598	0.626	0.0236	2.46		
Er	14.97	24.99	0.582	0.601	0.0240	2.38		
Tm	15.98	26.41	0.621	0.635	0.0240	2.53	M ⁿ⁺ -Lsg	
Yb	15.67	25.29	0.580	0.579	0.0229	2.25	Messwert	M ⁿ⁺ -Konz.
Lu	16.85	26.89	0.661	0.653	0.0243	2.50	µg / L	µmol / g
Al	22.81	236.1	0.000	0.000	0.0000	0.00	17.46	103.4
Fe	18.80	94.00	20.86	64.51	0.6863	58.6	14.31	40.95
Co	66.31	314.2	0.000	0.000	0.0000	0.00	43.65	118.4
Ni	66.58	316.8	0.160	0.471	0.0015	0.15	43.97	119.7
Cu	69.00	303.2	0.000	0.000	0.0000	0.00	45.77	115.1
Zn	97.52	416.4	0.000	0.000	0.0000	0.00	62.26	152.1
	wässrige Phase 1		organische Phase 1				M ⁿ⁺ -Lsg	
d g	-		-				0.153	
A g	45.34		45.32				24.33	
a g	0.274		0.129				0.202	
B g	26.49		8.542				4.919	
b g	0.147		0.142				0.207	
C g	9.369		8.220				8.482	

8 Anhang

8.1 Separationsfaktortabellen

In diesem Abschnitt sind alle β -Werte jedes einzelnen Extraktionsexperiments in einer eigenen Separationsfaktortabelle zusammengestellt. Die wichtigsten Parameter der Extraktion sind in jeder Tabelle in der unteren linken Ecke zusammengefasst. Der Parameter, dessen Einfluss auf die Selektivität und Effizienz einer Extraktion in einer Messreihe untersucht wurde, ist fett markiert. Alle weiteren Extraktionsparameter sind dem experimentellen Teil ab dem Abschnitt 7.9 zu entnehmen.

Einfluss des Anions der Ionischen Flüssigkeit auf die Extraktion

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.79	2.40	2.69	3.69	3.35	2.27	2.03	1.72	1.36	1.16	1.10	1.21	1.09
Ce		1.34	1.50	2.06	1.87	1.27	1.13	0.96	0.76	0.65	0.61	0.68	0.61
Pr			1.12	1.54	1.40	0.95	0.84	0.72	0.57	0.48	0.46	0.51	0.45
Nd				1.37	1.24	0.84	0.75	0.64	0.50	0.43	0.41	0.45	0.40
Sm	Ansatz 1				0.91	0.62	0.55	0.47	0.37	0.31	0.30	0.33	0.29
Eu						0.68	0.60	0.51	0.41	0.35	0.33	0.36	0.32
Gd	Extraktionsparameter:						0.89	0.76	0.60	0.51	0.48	0.53	0.48
Tb	RT / 20 min / 3 min							0.85	0.67	0.57	0.54	0.60	0.54
Dy	Extraktionseffizienz:								0.79	0.67	0.64	0.70	0.63
Ho	6.20%									0.86	0.81	0.89	0.80
Er	Verhältnis IL : REE:										0.94	1.04	0.93
Tm	0.31											1.11	0.99
Yb	2-Ethylhexyl-oxalat-Anion												0.89

8 Anhang

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.88	2.68	3.31	4.35	3.90	2.61	2.26	2.00	1.82	1.84	2.12	2.60	2.73
Ce		1.43	1.77	2.32	2.08	1.39	1.20	1.06	0.97	0.98	1.13	1.39	1.45
Pr			1.24	1.62	1.46	0.97	0.84	0.74	0.68	0.69	0.79	0.97	1.02
Nd				1.31	1.18	0.79	0.68	0.60	0.55	0.55	0.64	0.79	0.82
Sm	Ansatz 2				0.90	0.60	0.52	0.46	0.42	0.42	0.49	0.60	0.63
Eu						0.67	0.58	0.51	0.47	0.47	0.54	0.67	0.70
Gd	Extraktionsparameter:						0.86	0.76	0.70	0.70	0.81	1.00	1.04
Tb	RT / 20 min / 3 min							0.88	0.81	0.81	0.94	1.15	1.21
Dy	Extraktionseffizienz:								0.91	0.92	1.06	1.30	1.37
Ho	8.95%									1.01	1.16	1.43	1.50
Er	Verhältnis IL : REE:										1.15	1.42	1.48
Tm	0.31											1.23	1.29
Yb	2-Ethylhexyl-oxamat-Anion												1.05

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	0.65	0.61	0.66	1.30	0.71	0.66	0.61	0.63	0.71	1.66	0.54	2.20	0.65
Ce		0.93	1.02	2.00	1.10	1.01	0.93	0.96	1.09	2.56	0.83	3.37	0.99
Pr			1.09	2.15	1.18	1.09	1.00	1.03	1.17	2.75	0.89	3.62	1.07
Nd				1.97	1.08	1.00	0.92	0.95	1.08	2.52	0.81	3.32	0.98
Sm	Ansatz 3				0.55	0.51	0.47	0.48	0.55	1.28	0.41	1.68	0.50
Eu						0.92	0.85	0.88	1.00	2.33	0.75	3.08	0.91
Gd	Extraktionsparameter:						0.92	0.95	1.08	2.53	0.82	3.33	0.98
Tb	RT / 20 min / 3 min							1.03	1.17	2.74	0.88	3.61	1.07
Dy	Extraktionseffizienz:								1.14	2.66	0.86	3.51	1.03
Ho	6.54%									2.34	0.75	3.08	0.91
Er	Verhältnis IL : REE:										0.32	1.32	0.39
Tm	0.31											4.08	1.20
Yb	2-Ethylhexyl-(2-ethylhexylamino)-oxoacetat												0.29

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.98	3.11	4.11	8.15	8.96	6.65	9.80	12.4	13.4	17.6	24.8	37.6	38.8
Ce		1.57	2.07	4.11	4.52	3.36	4.94	6.27	6.75	8.87	12.5	19.0	19.6
Pr			1.32	2.62	2.88	2.14	3.15	4.00	4.31	5.66	7.99	12.1	12.5
Nd				1.98	2.18	1.62	2.38	3.02	3.26	4.28	6.04	9.14	9.45
Sm					1.10	0.82	1.20	1.52	1.64	2.16	3.04	4.61	4.76
Eu						0.74	1.09	1.39	1.49	1.96	2.77	4.19	4.33
Gd	Extraktionsparameter:						1.47	1.87	2.01	2.64	3.73	5.65	5.84
Tb	RT / 20 min / 3 min							1.27	1.37	1.79	2.53	3.84	3.96
Dy	Extraktionseffizienz:								1.08	1.41	2.00	3.02	3.13
Ho	9.37%									1.31	1.85	2.81	2.90
Er	Verhältnis IL : REE:										1.41	2.14	2.21
Tm	0.31											1.51	1.57
Yb	Di(2-ethylhexyl)-oxamat-Anion												1.03

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	2.16	3.49	4.66	9.42	10.4	7.73	11.6	14.9	16.1	20.9	29.6	42.8	46.7
Ce		1.62	2.16	4.36	4.81	3.57	5.38	6.89	7.45	9.65	13.7	19.8	21.6
Pr			1.34	2.70	2.98	2.21	3.33	4.26	4.61	5.97	8.48	12.3	13.4
Nd				2.02	2.23	1.66	2.50	3.19	3.45	4.47	6.35	9.17	10.0
Sm	Ansatz 4				1.10	0.82	1.24	1.58	1.71	2.22	3.14	4.54	4.95
Eu						0.74	1.12	1.43	1.55	2.01	2.85	4.11	4.48
Gd	Extraktionsparameter:						1.51	1.93	2.08	2.70	3.83	5.54	6.04
Tb	RT / 20 min / 3 min							1.28	1.38	1.79	2.54	3.68	4.01
Dy	Extraktionseffizienz:								1.08	1.40	1.99	2.87	3.13
Ho	7.10%									1.30	1.84	2.66	2.90
Er	Verhältnis IL : REE:										1.42	2.05	2.24
Tm	Di(2-ethylhexyl)-oxamat-Anion						0.23					1.45	1.58
Yb	2-Ethylhexyl-(2-ethylhexylamino)-oxoacetat						0.07						1.09

Einfluss des Kations der Ionischen Flüssigkeit auf die Extraktion

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.51	2.03	2.58	4.79	4.72	3.65	4.84	5.67	5.86	7.33	10.1	13.8	15.1
Ce		1.34	1.70	3.16	3.12	2.41	3.20	3.74	3.87	4.85	6.64	9.14	10.0
Pr			1.27	2.36	2.33	1.80	2.39	2.79	2.89	3.62	4.95	6.82	7.47
Nd				1.86	1.83	1.42	1.88	2.20	2.27	2.84	3.90	5.37	5.87
Sm	Ansatz 1				0.99	0.76	1.01	1.18	1.22	1.53	2.10	2.89	3.16
Eu						0.77	1.03	1.20	1.24	1.55	2.13	2.93	3.21
Gd	Extraktionsparameter:						1.33	1.55	1.60	2.01	2.75	3.79	4.14
Tb	RT / 25 min / 3 min							1.17	1.21	1.51	2.07	2.86	3.13
Dy	Extraktionseffizienz:								1.03	1.29	1.77	2.44	2.67
Ho	9.83%									1.25	1.71	2.36	2.58
Er	Verhältnis IL : REE:										1.37	1.89	2.06
Tm	0.30											1.38	1.51
Yb	C ₁ mim												1.09

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.68	2.43	3.10	6.01	6.02	4.46	6.10	7.15	7.53	9.33	12.99	18.2	19.8
Ce		1.44	1.84	3.56	3.57	2.65	3.62	4.24	4.47	5.54	7.71	10.8	11.7
Pr			1.27	2.47	2.47	1.83	2.51	2.94	3.10	3.83	5.34	7.48	8.13
Nd				1.94	1.94	1.44	1.97	2.31	2.43	3.01	4.19	5.88	6.38
Sm	Ansatz 2				1.00	0.74	1.02	1.19	1.25	1.55	2.16	3.03	3.29
Eu						0.74	1.01	1.19	1.25	1.55	2.16	3.03	3.29
Gd	Extraktionsparameter:						1.37	1.60	1.69	2.09	2.91	4.09	4.44
Tb	RT / 25 min / 3 min							1.17	1.23	1.53	2.13	2.99	3.24
Dy	Extraktionseffizienz:								1.05	1.31	1.82	2.55	2.77
Ho	10.1%									1.24	1.72	2.42	2.63
Er	Verhältnis IL : REE:										1.39	1.95	2.12
Tm	0.30											1.40	1.52
Yb	C ₄ mim												1.09

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.80	2.62	3.45	7.00	7.39	5.64	8.40	10.7	11.8	15.3	21.9	31.8	34.7
Ce		1.46	1.92	3.90	4.12	3.14	4.67	5.95	6.55	8.50	12.2	17.7	19.3
Pr			1.32	2.68	2.82	2.16	3.21	4.09	4.50	5.84	8.38	12.2	13.3
Nd				2.03	2.14	1.63	2.43	3.09	3.41	4.42	6.35	9.20	10.0
Sm	Ansatz 3				1.05	0.81	1.20	1.53	1.68	2.18	3.13	4.54	4.95
Eu						0.76	1.14	1.45	1.59	2.07	2.97	4.30	4.69
Gd	Extraktionsparameter:						1.49	1.89	2.09	2.71	3.89	5.63	6.14
Tb	RT / 25 min / 3 min							1.27	1.40	1.82	2.61	3.79	4.13
Dy	Extraktionseffizienz:								1.10	1.43	2.05	2.97	3.24
Ho	9.87%									1.30	1.86	2.70	2.95
Er	Verhältnis IL : REE:										1.44	2.08	2.27
Tm	0.30											1.45	1.58
Yb	C ₈ mim												1.09

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.00	1.18	2.41	3.17	4.68	4.64	10.3	17.0	21.8	32.7	50.0	78.4	87.0
Ce		1.18	2.40	3.16	4.66	4.62	10.2	17.0	21.7	32.6	49.8	78.1	86.7
Pr			2.04	2.69	3.96	3.92	8.67	14.4	18.5	27.7	42.3	66.4	73.6
Nd				1.32	1.95	1.93	4.26	7.07	9.07	13.6	20.8	32.6	36.2
Sm	Ansatz 6				1.48	1.46	3.23	5.36	6.87	10.3	15.8	24.7	27.4
Eu						0.99	2.19	3.63	4.66	6.98	10.7	16.7	18.6
Gd	Extraktionsparameter:						2.21	3.67	4.70	7.05	10.8	16.9	18.8
Tb	RT / 25 min / 3 min							1.66	2.13	3.19	4.88	7.65	8.49
Dy	Extraktionseffizienz:								1.28	1.92	2.94	4.61	5.11
Ho	6.49%									1.50	2.29	3.59	3.99
Er	Verhältnis IL : REE:										1.53	2.40	2.66
Tm	0.30											1.57	1.74
Yb	C ₁₂ mim												1.11

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.71	2.44	3.13	6.06	6.13	4.53	6.17	7.35	7.58	9.57	13.2	18.6	20.1
Ce		1.43	1.83	3.55	3.59	2.65	3.61	4.30	4.44	5.61	7.72	10.9	11.7
Pr			1.28	2.49	2.51	1.86	2.53	3.01	3.11	3.93	5.41	7.64	8.22
Nd				1.93	1.96	1.45	1.97	2.34	2.42	3.06	4.21	5.94	6.40
Sm	Ansatz 4				1.01	0.75	1.02	1.21	1.25	1.58	2.18	3.07	3.31
Eu						0.74	1.01	1.20	1.24	1.56	2.15	3.04	3.27
Gd	Extraktionsparameter:						1.36	1.62	1.67	2.11	2.91	4.11	4.42
Tb	RT / 25 min / 3 min							1.19	1.23	1.55	2.14	3.02	3.25
Dy	Extraktionseffizienz:								1.03	1.30	1.79	2.53	2.73
Ho	10.1%									1.26	1.74	2.46	2.64
Er	Verhältnis IL : REE:										1.38	1.94	2.09
Tm	0.29											1.41	1.52
Yb	C ₄ mpyr												1.08

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.96	2.94	3.92	2.97	8.34	6.25	8.81	11.0	11.5	14.8	21.1	29.5	32.2
Ce		1.50	2.00	1.52	4.26	3.19	4.50	5.62	5.87	7.57	10.8	15.1	16.4
Pr			1.33	1.01	2.84	2.12	3.00	3.75	3.91	5.04	7.17	10.0	11.0
Nd				0.76	2.13	1.59	2.25	2.81	2.93	3.78	5.38	7.54	8.22
Sm	Ansatz 5				2.81	2.10	2.97	3.71	3.87	4.99	7.09	9.94	10.8
Eu						0.75	1.06	1.32	1.38	1.78	2.53	3.54	3.86
Gd	Extraktionsparameter:						1.41	1.76	1.84	2.37	3.37	4.73	5.15
Tb	RT / 25 min / 3 min							1.25	1.30	1.68	2.39	3.35	3.65
Dy	Extraktionseffizienz:								1.04	1.35	1.91	2.68	2.92
Ho	8.24%									1.29	1.83	2.57	2.80
Er	Verhältnis IL : REE:										1.42	1.99	2.17
Tm	0.30 : 1											1.40	1.53
Yb	mP ₄₄₄												1.09

Einfluss der Extraktionsdauer auf die Selektivität

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.82	2.76	3.52	6.73	7.29	5.48	7.85	9.62	10.3	13.3	18.7	26.8	29.0
Ce		1.52	1.93	3.70	4.00	3.01	4.31	5.29	5.66	7.31	10.3	14.7	16.0
Pr			1.27	2.44	2.64	1.98	2.84	3.48	3.73	4.81	6.77	9.68	10.5
Nd				1.91	2.07	1.56	2.23	2.74	2.93	3.78	5.32	7.61	8.26
Sm	Ansatz 1				1.08	0.81	1.17	1.43	1.53	1.98	2.78	3.97	4.31
Eu						0.75	1.08	1.32	1.41	1.83	2.57	3.67	3.99
Gd	Extraktionsparameter:						1.43	1.76	1.88	2.43	3.42	4.88	5.30
Tb	5 min / 2 min / RT							1.23	1.31	1.69	2.39	3.41	3.70
Dy	Extraktionseffizienz:								1.07	1.38	1.95	2.78	3.02
Ho	7.59%									1.29	1.82	2.60	2.82
Er	Verhältnis IL : REE:										1.41	2.01	2.18
Tm	0.22											1.43	1.55
Yb													1.09

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.82	2.76	3.52	6.73	7.29	5.48	7.85	9.62	10.3	13.3	18.7	26.8	29.0
Ce		1.52	1.93	3.70	4.00	3.01	4.31	5.29	5.66	7.31	10.3	14.7	16.0
Pr			1.27	2.44	2.64	1.98	2.84	3.48	3.73	4.81	6.77	9.68	10.5
Nd				1.91	2.07	1.56	2.23	2.74	2.93	3.78	5.32	7.61	8.26
Sm	Ansatz 8				1.08	0.81	1.17	1.43	1.53	1.98	2.78	3.97	4.31
Eu						0.75	1.08	1.32	1.41	1.83	2.57	3.67	3.99
Gd	Extraktionsparameter:						1.43	1.76	1.88	2.43	3.42	4.88	5.30
Tb	7.5 min / 2 min / RT							1.23	1.31	1.69	2.39	3.41	3.70
Dy	Extraktionseffizienz:								1.07	1.38	1.95	2.78	3.02
Ho	11.0%									1.29	1.82	2.60	2.82
Er	Verhältnis IL : REE:										1.41	2.01	2.18
Tm	0.22											1.43	1.55
Yb													1.09

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.28	1.59	1.88	2.99	3.16	2.56	3.37	3.98	4.29	5.27	7.27	10.1	11.0
Ce		1.24	1.46	2.33	2.46	1.99	2.63	3.10	3.34	4.10	5.66	7.84	8.53
Pr			1.18	1.88	1.99	1.61	2.12	2.51	2.70	3.31	4.58	6.34	6.90
Nd				1.59	1.68	1.36	1.79	2.12	2.28	2.80	3.87	5.36	5.83
Sm	Ansatz 2				1.06	0.86	1.13	1.33	1.44	1.76	2.44	3.37	3.67
Eu						0.81	1.07	1.26	1.36	1.66	2.30	3.18	3.46
Gd	Extraktionsparameter:						1.32	1.55	1.68	2.06	2.84	3.93	4.28
Tb	10 min / 2 min / RT							1.18	1.27	1.56	2.16	2.98	3.25
Dy	Extraktionseffizienz:								1.08	1.32	1.83	2.53	2.75
Ho	8.31%									1.23	1.69	2.35	2.55
Er	Verhältnis IL : REE:										1.38	1.91	2.08
Tm	0.22											1.38	1.51
Yb													1.09

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.82	2.76	3.52	6.73	7.29	5.48	7.85	9.62	10.3	13.3	18.7	26.8	29.0
Ce		1.52	1.93	3.70	4.00	3.01	4.31	5.29	5.66	7.31	10.3	14.7	16.0
Pr			1.27	2.44	2.64	1.98	2.84	3.48	3.73	4.81	6.77	9.68	10.5
Nd				1.91	2.07	1.56	2.23	2.74	2.93	3.78	5.32	7.61	8.26
Sm	Ansatz 9				1.08	0.81	1.17	1.43	1.53	1.98	2.78	3.97	4.31
Eu						0.75	1.08	1.32	1.41	1.83	2.57	3.67	3.99
Gd	Extraktionsparameter:						1.43	1.76	1.88	2.43	3.42	4.88	5.30
Tb	12.5 min / 2 min / RT							1.23	1.31	1.69	2.39	3.41	3.70
Dy	Extraktionseffizienz:								1.07	1.38	1.95	2.78	3.02
Ho	10.0%									1.29	1.82	2.60	2.82
Er	Verhältnis IL : REE:										1.41	2.01	2.18
Tm	0.22											1.43	1.55
Yb													1.09

8 Anhang

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.45	1.92	2.39	4.15	4.45	3.49	4.80	5.83	6.34	8.06	11.2	15.8	17.5
Ce		1.33	1.65	2.87	3.07	2.41	3.31	4.02	4.38	5.56	7.69	10.9	12.1
Pr			1.25	2.16	2.32	1.82	2.50	3.03	3.30	4.19	5.80	8.23	9.12
Nd				1.74	1.86	1.46	2.00	2.43	2.65	3.37	4.66	6.61	7.32
Sm	Ansatz 3				1.07	0.84	1.15	1.40	1.53	1.94	2.68	3.81	4.22
Eu						0.78	1.08	1.31	1.42	1.81	2.50	3.56	3.94
Gd	Extraktionsparameter:						1.37	1.67	1.82	2.31	3.19	4.53	5.02
Tb	15 min / 2 min / RT							1.22	1.32	1.68	2.33	3.30	3.66
Dy	Extraktionseffizienz:								1.09	1.38	1.91	2.72	3.01
Ho	7.78%									1.27	1.76	2.50	2.76
Er	Verhältnis IL : REE:										1.38	1.96	2.18
Tm	0.22											1.42	1.57
Yb													1.11

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.91	2.05	4.34	9.81	7.40	7.20	4.11	9.60	6.32	6.12	11.63	18.46	16.31
Ce		1.07	2.27	5.13	3.87	3.76	2.15	5.02	3.31	3.20	6.08	9.65	8.53
Pr			2.12	4.79	3.61	3.52	2.01	4.69	3.09	2.99	5.68	9.02	7.97
Nd				2.26	1.71	1.66	0.95	2.21	1.46	1.41	2.68	4.26	3.76
Sm	Ansatz 10				0.75	0.73	0.42	0.98	0.64	0.62	1.19	1.88	1.66
Eu						0.97	0.56	1.30	0.85	0.83	1.57	2.50	2.21
Gd	Extraktionsparameter:						0.57	1.33	0.88	0.85	1.62	2.57	2.27
Tb	17.5 min / 2 min / RT							2.34	1.54	1.49	2.83	4.50	3.97
Dy	Extraktionseffizienz:								0.66	0.64	1.21	1.92	1.70
Ho	10.4%									0.97	1.84	2.92	2.58
Er	Verhältnis IL : REE:										1.90	3.02	2.67
Tm	0.23											1.59	1.40
Yb													0.88

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.38	1.79	2.17	3.69	3.92	3.06	4.15	4.96	5.26	6.55	9.21	12.9	14.1
Ce		1.30	1.57	2.67	2.84	2.22	3.01	3.59	3.81	4.74	6.67	9.35	10.2
Pr			1.21	2.06	2.19	1.71	2.32	2.77	2.93	3.66	5.14	7.21	7.86
Nd				1.70	1.81	1.41	1.91	2.28	2.42	3.01	4.24	5.94	6.48
Sm	Ansatz 4				1.06	0.83	1.13	1.35	1.43	1.78	2.50	3.50	3.82
Eu						0.78	1.06	1.26	1.34	1.67	2.35	3.29	3.59
Gd	Extraktionsparameter:						1.36	1.62	1.72	2.14	3.01	4.22	4.60
Tb	20 min / 2 min / RT							1.19	1.27	1.58	2.22	3.11	3.39
Dy	Extraktionseffizienz:								1.06	1.32	1.86	2.60	2.84
Ho	8.44%									1.25	1.75	2.46	2.68
Er	Verhältnis IL : REE:										1.41	1.97	2.15
Tm	0.22											1.40	1.53
Yb													1.09

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.49	2.07	2.57	4.66	5.11	3.90	5.66	6.89	7.60	9.37	13.7	19.3	21.4
Ce		1.39	1.73	3.14	3.44	2.63	3.81	4.64	5.12	6.31	9.24	13.0	14.4
Pr			1.24	2.25	2.47	1.88	2.73	3.33	3.67	4.52	6.63	9.31	10.4
Nd				1.81	1.99	1.52	2.20	2.68	2.96	3.65	5.34	7.51	8.34
Sm	Ansatz 5				1.10	0.84	1.21	1.48	1.63	2.01	2.95	4.14	4.60
Eu						0.76	1.11	1.35	1.49	1.83	2.69	3.78	4.19
Gd	Extraktionsparameter:						1.45	1.77	1.95	2.40	3.52	4.94	5.49
Tb	30 min / 5 min / RT							1.22	1.34	1.66	2.43	3.41	3.79
Dy	Extraktionseffizienz:								1.10	1.36	1.99	2.80	3.11
Ho	6.13%									1.23	1.81	2.54	2.82
Er	Verhältnis IL : REE:										1.47	2.06	2.29
Tm	0.22											1.41	1.56
Yb													1.11

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.41	2.21	4.24	8.78	7.23	7.16	5.12	12.7	7.72	7.59	13.6	20.7	18.9
Ce		1.57	3.01	6.23	5.13	5.08	3.63	9.01	5.48	5.39	9.62	14.7	13.4
Pr			1.92	3.98	3.28	3.24	2.32	5.75	3.50	3.44	6.14	9.37	8.58
Nd				2.07	1.71	1.69	1.21	2.99	1.82	1.79	3.20	4.88	4.47
Sm	Ansatz 11				0.82	0.81	0.58	1.44	0.88	0.86	1.54	2.35	2.15
Eu						0.99	0.71	1.75	1.07	1.05	1.87	2.86	2.62
Gd	Extraktionsparameter:						0.72	1.77	1.08	1.06	1.89	2.89	2.64
Tb	35 min / 2 min / RT							2.48	1.51	1.48	2.65	4.04	3.70
Dy	Extraktionseffizienz:								0.61	0.60	1.07	1.63	1.49
Ho	11.3									0.98	1.76	2.68	2.45
Er	Verhältnis IL : REE:										1.79	2.72	2.49
Tm	0.23											1.53	1.40
Yb													0.92

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.35	1.76	2.06	3.40	3.67	2.84	3.88	4.60	4.99	6.07	8.39	11.9	12.9
Ce		1.30	1.52	2.52	2.72	2.10	2.87	3.40	3.69	4.49	6.21	8.84	9.53
Pr			1.17	1.93	2.09	1.62	2.21	2.62	2.84	3.45	4.77	6.79	7.32
Nd				1.65	1.78	1.38	1.89	2.23	2.42	2.95	4.08	5.80	6.26
Sm	Ansatz 6				1.08	0.84	1.14	1.35	1.47	1.79	2.47	3.51	3.79
Eu						0.77	1.06	1.25	1.36	1.65	2.28	3.25	3.51
Gd	Extraktionsparameter:						1.37	1.62	1.76	2.14	2.95	4.21	4.53
Tb	60 min / 2 min / RT							1.18	1.29	1.56	2.16	3.08	3.32
Dy	Extraktionseffizienz:								1.08	1.32	1.82	2.60	2.80
Ho	8.10%									1.22	1.68	2.39	2.58
Er	Verhältnis IL : REE:										1.38	1.97	2.12
Tm	0.22											1.42	1.54
Yb													1.08

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.13	1.59	2.39	4.63	3.84	3.69	3.18	5.62	4.24	4.62	7.07	10.0	9.42
Ce		1.40	2.11	4.09	3.39	3.26	2.80	4.96	3.75	4.08	6.24	8.86	8.32
Pr			1.51	2.92	2.42	2.33	2.00	3.54	2.67	2.91	4.46	6.32	5.94
Nd				1.94	1.61	1.54	1.33	2.35	1.77	1.93	2.96	4.20	3.94
Sm	Ansatz 12				0.83	0.80	0.69	1.21	0.92	1.00	1.53	2.16	2.03
Eu						0.96	0.83	1.46	1.11	1.20	1.84	2.61	2.45
Gd	Extraktionsparameter:						0.86	1.52	1.15	1.25	1.91	2.72	2.55
Tb	100 min / 2 min / RT							1.77	1.34	1.45	2.23	3.16	2.97
Dy	Extraktionseffizienz:								0.76	0.82	1.26	1.79	1.68
Ho	13.3%									1.09	1.67	2.36	2.22
Er	Verhältnis IL : REE:										1.53	2.17	2.04
Tm	0.23											1.42	1.33
Yb													0.94

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.20	1.39	1.58	2.32	2.46	2.05	2.64	3.09	3.35	4.00	5.36	7.33	7.96
Ce		1.16	1.31	1.93	2.05	1.71	2.20	2.57	2.79	3.33	4.47	6.10	6.63
Pr			1.13	1.66	1.77	1.47	1.90	2.21	2.40	2.87	3.85	5.26	5.71
Nd				1.47	1.56	1.30	1.68	1.96	2.12	2.54	3.40	4.65	5.05
Sm	Ansatz 7				1.06	0.89	1.14	1.33	1.44	1.73	2.32	3.17	3.44
Eu						0.83	1.07	1.25	1.36	1.63	2.18	2.98	3.23
Gd	Extraktionsparameter:						1.29	1.51	1.63	1.95	2.62	3.57	3.88
Tb	150 min / 5 min / RT							1.17	1.27	1.51	2.03	2.77	3.01
Dy	Extraktionseffizienz:								1.08	1.30	1.74	2.37	2.58
Ho	8.28%									1.20	1.60	2.19	2.38
Er	Verhältnis IL : REE:										1.34	1.83	1.99
Tm	0.22											1.37	1.48
Yb													1.09

Einfluss des molaren Verhältnisses von Ionischer Flüssigkeit zum Seltenerdmetall auf die Extraktion

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb
La	2.12	3.50	4.54	9.72	7.42	13.1	18.2	38.7	1.99	3.27	4.28	8.80	6.72	11.9	17.1	35.7
Ce		1.65	2.15	4.59	3.50	6.20	8.58	18.3		1.64	2.15	4.42	3.37	5.97	8.59	17.9
Pr			1.30	2.78	2.12	3.75	5.19	11.1			1.31	2.69	2.05	3.63	5.23	10.9
Nd	Ansatz 1			2.14	1.63	2.89	4.00	8.51	Ansatz 2			2.06	1.57	2.78	4.00	8.35
Sm	Extraktionseffizienz:				0.76	1.35	1.87	3.98	Extraktionseffizienz:				0.76	1.35	1.94	4.06
Gd	15.7%					1.77	2.45	5.22	26.9%					1.77	2.55	5.31
Dy	Verhältnis IL : REE:						1.38	2.95	Verhältnis IL : REE:						1.44	3.00
Er	0.43							2.13	0.74							2.09

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb
La	1.71	2.50	3.23	5.99	4.75	8.19	11.3	22.2	1.85	2.74	3.44	6.58	5.06	8.89	12.9	25.8
Ce		1.46	1.89	3.51	2.78	4.79	6.61	13.0		1.48	1.86	3.55	2.74	4.80	6.96	13.9
Pr			1.29	2.39	1.90	3.27	4.51	8.85			1.26	2.40	1.85	3.25	4.71	9.43
Nd	Ansatz 3			1.85	1.47	2.53	3.49	6.85	Ansatz 4			1.91	1.47	2.58	3.74	7.50
Sm	Extraktionseffizienz:				0.79	1.37	1.89	3.70	Extraktionseffizienz:				0.77	1.35	1.96	3.92
Gd	33.6%					1.72	2.38	4.66	35.7%					1.75	2.55	5.10
Dy	Verhältnis IL : REE:						1.38	2.71	Verhältnis IL : REE:						1.45	2.90
Er	1.10							1.96	1.17							2.00

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb
La	2.34	3.82	5.06	10.3	7.79	15.5	22.1	44.7	2.38	3.85	5.21	10.1	7.60	14.3	19.1	36.7
Ce		1.63	2.16	4.39	3.33	6.61	9.45	19.1		1.62	2.19	4.24	3.20	6.02	8.04	15.4
Pr			1.33	2.69	2.04	4.05	5.79	11.7			1.35	2.62	1.97	3.71	4.96	9.53
Nd	Ansatz 5			2.03	1.54	3.05	4.36	8.84	Ansatz 6			1.94	1.46	2.75	3.67	7.05
Sm	Extraktionseffizienz:				0.76	1.51	2.15	4.36	Extraktionseffizienz:				0.75	1.42	1.89	3.64
Gd	53.1%					1.98	2.84	5.74	64.4%					1.88	2.51	4.83
Dy	Verhältnis IL : REE:						1.43	2.89	Verhältnis IL : REE:						1.34	2.57
Er	1.71							2.03	2.18							1.92

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb
La	2.25	3.73	5.05	10.8	7.80	14.7	21.0	38.6	1.20	1.24	1.20	1.35	1.33	1.36	1.08	1.37
Ce		1.66	2.24	4.78	3.46	6.52	9.34	17.1		1.04	1.00	1.12	1.11	1.13	0.90	1.14
Pr			1.35	2.88	2.09	3.93	5.63	10.3			0.96	1.08	1.07	1.09	0.87	1.10
Nd	Ansatz 7			2.13	1.55	2.91	4.17	7.64	Ansatz 8			1.12	1.11	1.13	0.90	1.14
Sm	Extraktionseffizienz:				0.72	1.36	1.95	3.58	Extraktionseffizienz:				0.99	1.01	0.80	1.01
Gd	72.5%					1.88	2.70	4.94	98.4%					1.02	0.81	1.03
Dy	Verhältnis IL : REE:						1.43	2.63	Verhältnis IL : REE:						0.79	1.00
Er	2.33							1.83	3.29							1.26

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb
La	2.18	3.28	4.21	7.00	5.75	8.68	11.6	14.6
Ce		1.51	1.94	3.22	2.64	3.99	5.31	6.71
Pr			1.28	2.13	1.75	2.65	3.52	4.45
Nd	Ansatz 9			1.66	1.37	2.06	2.74	3.46
Sm	Extraktionseffizienz:				0.82	1.24	1.65	2.09
Gd	103%					1.51	2.01	2.54
Dy	Verhältnis IL : REE:						1.33	1.68
Er	3.52							1.26

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb
La	2.34	3.85	5.23	10.8	8.64	17.0	24.2	50.3	1.93	3.08	4.02	8.25	6.68	13.1	18.9	38.6
Ce		1.64	2.23	4.63	3.69	7.26	10.3	21.5		1.59	2.08	4.27	3.45	6.77	9.75	20.0
Pr			1.36	2.81	2.24	4.41	6.29	13.1			1.30	2.68	2.17	4.25	6.12	12.5
Nd	Ansatz 10			2.07	1.65	3.25	4.63	9.63	Ansatz 11			2.05	1.66	3.25	4.69	9.60
Sm	Extraktionseffizienz:				0.80	1.57	2.24	4.65	Extraktionseffizienz:				0.81	1.59	2.28	4.68
Gd	5.35%					1.97	2.80	5.83	4.77%					1.96	2.82	5.78
Dy	Verhältnis IL : REE:						1.43	2.96	Verhältnis IL : REE:						1.44	2.95
Er	0.16							2.08	0.20							2.05

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb
La	2.18	3.50	4.55	9.47	7.96	17.0	25.8	56.7	2.04	3.32	4.37	9.12	7.65	16.7	25.5	55.6
Ce		1.60	2.09	4.34	3.65	7.78	11.8	26.0		1.63	2.14	4.48	3.76	8.22	12.5	27.3
Pr			1.30	2.71	2.28	4.85	7.38	16.2			1.32	2.75	2.31	5.04	7.68	16.8
Nd	Ansatz 12			2.08	1.75	3.73	5.67	12.5	Ansatz 13			2.09	1.75	3.83	5.84	12.7
Sm	Extraktionseffizienz:				0.84	1.79	2.73	5.98	Extraktionseffizienz:				0.84	1.83	2.79	6.09
Gd	14.8%					2.13	3.24	7.12	10.3%					2.19	3.33	7.27
Dy	Verhältnis IL : REE:						1.52	3.34	Verhältnis IL : REE:						1.52	3.32
Er	0.33							2.20	0.42							2.18

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb
La	2.16	3.49	4.67	9.89	8.32	18.6	28.6	62.5	2.23	3.68	5.02	11.0	9.42	23.0	36.5	78.2
Ce		1.61	2.16	4.57	3.84	8.59	13.2	28.9		1.65	2.25	4.93	4.23	10.3	16.4	35.1
Pr			1.34	2.83	2.38	5.33	8.18	17.9			1.37	2.98	2.56	6.26	9.91	21.2
Nd	Ansatz 14			2.12	1.78	3.98	6.12	13.4	Ansatz 15			2.19	1.87	4.59	7.26	15.6
Sm	Extraktionseffizienz:				0.84	1.88	2.89	6.32	Extraktionseffizienz:				0.86	2.10	3.32	7.12
Gd	18.8%					2.24	3.43	7.51	21.6%					2.45	3.87	8.30
Dy	Verhältnis IL : REE:						1.54	3.36	Verhältnis IL : REE:						1.58	3.39
Er	0.49							2.19	0.66							2.14

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	4.96	7.60	11.1	22.9	24.8	20.8	38.1	61.8	67.1	101	149	226	244
Ce		1.53	2.24	4.62	5.01	4.19	7.69	12.5	13.5	20.4	30.1	45.5	49.2
Pr			1.46	3.01	3.27	2.73	5.01	8.13	8.83	13.3	19.6	29.7	32.1
Nd				2.07	2.24	1.88	3.44	5.58	6.06	9.12	13.5	20.4	22.0
Sm	Ansatz 16				1.09	0.91	1.66	2.70	2.93	4.41	6.51	9.86	10.7
Eu						0.84	1.53	2.49	2.70	4.06	6.00	9.09	9.82
Gd	Extraktionsparameter:						1.83	2.97	3.23	4.86	7.17	10.9	11.7
Tb	RT / 20 min / 3 min							1.62	1.76	2.65	3.91	5.93	6.40
Dy	Verhältnis IL : REE:								1.09	1.63	2.41	3.65	3.95
Ho	1.50									1.50	2.22	3.36	3.63
Er											1.48	2.24	2.42
Tm												1.51	1.64
Yb													1.08

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	3.40	4.99	7.23	15.1	16.8	13.7	25.8	41.8	46.1	68.5	104	153	165
Ce		1.47	2.13	4.43	4.95	4.03	7.59	12.3	13.5	20.1	30.6	45.0	48.6
Pr			1.45	3.01	3.37	2.75	5.17	8.36	9.22	13.7	20.8	30.6	33.1
Nd				2.08	2.33	1.90	3.57	5.77	6.37	9.47	14.4	21.1	22.8
Sm	Ansatz 17				1.12	0.91	1.71	2.77	3.06	4.55	6.90	10.2	11.0
Eu						0.81	1.53	2.48	2.74	4.07	6.17	9.08	9.81
Gd	Extraktionsparameter:						1.88	3.05	3.36	4.99	7.58	11.2	12.0
Tb	RT / 20 min / 3 min							1.62	1.79	2.65	4.03	5.93	6.40
Dy	Verhältnis IL : REE:								1.10	1.64	2.49	3.66	3.96
Ho	1.75									1.49	2.26	3.32	3.59
Er											1.52	2.23	2.41
Tm												1.47	1.59
Yb													1.08

8 Anhang

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	2.74	4.20	5.81	12.3	14.0	11.5	22.4	36.5	40.5	60.4	91.8	132	142
Ce		1.53	2.12	4.48	5.13	4.21	8.18	13.3	14.8	22.1	33.5	48.1	51.9
Pr			1.38	2.92	3.34	2.74	5.33	8.69	9.65	14.4	21.8	31.3	33.8
Nd				2.11	2.42	1.98	3.85	6.28	6.97	10.4	15.8	22.6	24.4
Sm	Ansatz 18				1.15	0.94	1.83	2.98	3.31	4.93	7.48	10.7	11.6
Eu						0.82	1.59	2.60	2.89	4.30	6.54	9.37	10.1
Gd	Extraktionsparameter:						1.94	3.17	3.52	5.24	7.96	11.4	12.3
Tb	RT / 20 min / 3 min							1.63	1.81	2.70	4.10	5.88	6.35
Dy	Verhältnis IL : REE:								1.11	1.65	2.51	3.60	3.89
Ho	2.00									1.49	2.26	3.25	3.51
Er											1.52	2.18	2.35
Tm												1.43	1.55
Yb													1.08

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	3.35	5.44	7.82	16.8	20.2	16.0	32.2	52.2	60.3	84.7	124	169	182
Ce		1.63	2.34	5.03	6.02	4.79	9.63	15.6	18.0	25.3	37.1	50.5	54.5
Pr			1.44	3.09	3.70	2.94	5.92	9.59	11.1	15.6	22.8	31.1	33.5
Nd				2.15	2.58	2.05	4.12	6.67	7.72	10.8	15.9	21.6	23.3
Sm	Ansatz 19				1.20	0.95	1.91	3.10	3.59	5.04	7.39	10.1	10.8
Eu						0.80	1.60	2.59	2.99	4.20	6.17	8.39	9.04
Gd	Extraktionsparameter:						2.01	3.26	3.76	5.29	7.76	10.6	11.4
Tb	RT / 20 min / 3 min							1.62	1.87	2.63	3.86	5.25	5.66
Dy	Verhältnis IL : REE:								1.16	1.62	2.38	3.24	3.49
Ho	2.25									1.40	2.06	2.80	3.02
Er											1.47	2.00	2.15
Tm												1.36	1.47
Yb													1.08

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	2.93	4.74	6.75	15.1	18.0	14.0	28.7	44.2	50.1	67.5	94.8	123	129
Ce		1.62	2.31	5.16	6.16	4.77	9.82	15.1	17.1	23.1	32.4	42.1	44.1
Pr			1.42	3.18	3.80	2.94	6.06	9.31	10.6	14.2	20.0	26.0	27.2
Nd				2.24	2.67	2.07	4.26	6.55	7.42	10.0	14.0	18.2	19.1
Sm	Ansatz 20				1.19	0.93	1.90	2.93	3.32	4.48	6.28	8.16	8.55
Eu						0.77	1.59	2.45	2.78	3.75	5.26	6.84	7.16
Gd	Extraktionsparameter:						2.06	3.17	3.59	4.84	6.79	8.82	9.24
Tb	RT / 20 min / 3 min							1.54	1.74	2.35	3.30	4.29	4.49
Dy	Verhältnis IL : REE:								1.13	1.53	2.14	2.79	2.92
Ho	2.50									1.35	1.89	2.46	2.58
Er											1.40	1.82	1.91
Tm												1.30	1.36
Yb													1.05

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	2.53	4.18	5.91	13.2	16.5	12.7	29.0	45.4	52.9	70.9	101	129	134
Ce		1.65	2.33	5.22	6.50	5.01	11.5	17.9	20.9	28.0	39.8	50.8	53.0
Pr			1.41	3.16	3.94	3.03	6.94	10.9	12.7	16.9	24.1	30.8	32.1
Nd				2.24	2.79	2.15	4.91	7.68	8.96	12.0	17.1	21.8	22.7
Sm	Ansatz 21				1.25	0.96	2.20	3.44	4.01	5.36	7.64	9.74	10.2
Eu						0.77	1.76	2.76	3.21	4.30	6.12	7.81	8.15
Gd	Extraktionsparameter:						2.29	3.58	4.17	5.59	7.95	10.1	10.6
Tb	RT / 20 min / 3 min							1.56	1.82	2.44	3.48	4.43	4.62
Dy	Verhältnis IL : REE:								1.17	1.56	2.22	2.83	2.96
Ho	2.75									1.34	1.91	2.43	2.54
Er											1.42	1.82	1.89
Tm												1.28	1.33
Yb													1.04

Einfluss der Konzentration beider Phasen auf die Selektivität

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	2.11	3.47	4.74	10.2	11.2	8.43	13.3	17.2	18.9	25.5	36.7	53.4	59.4
Ce		1.65	2.25	4.85	5.31	4.01	6.29	8.18	9.00	12.1	17.4	25.3	28.2
Pr			1.37	2.95	3.23	2.43	3.82	4.96	5.46	7.34	10.6	15.4	17.1
Nd	Ansatz 1			2.16	2.36	1.78	2.79	3.63	3.99	5.37	7.74	11.3	12.5
Sm	IL-Konzentration:				1.10	0.83	1.30	1.69	1.85	2.49	3.59	5.22	5.81
Eu	0.022 mmol/g					0.75	1.18	1.54	1.69	2.27	3.28	4.77	5.30
Gd	Extraktionsparameter:						1.57	2.04	2.24	3.02	4.35	6.33	7.04
Tb	RT / 25 min / 3 min							1.30	1.43	1.92	2.77	4.03	4.48
Dy	Extraktionseffizienz:								1.10	1.48	2.13	3.10	3.45
Ho	9.52%									1.34	1.94	2.82	3.14
Er	Verhältnis IL : REE:										1.44	2.10	2.33
Tm	0.30											1.45	1.62
Yb													1.11

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	2.20	3.54	4.75	9.54	10.4	7.69	11.3	14.3	15.3	20.4	28.9	42.2	46.0
Ce		1.61	2.16	4.34	4.72	3.50	5.14	6.52	6.96	9.29	13.2	19.2	20.9
Pr			1.34	2.69	2.93	2.17	3.19	4.05	4.32	5.77	8.17	11.9	13.0
Nd	Ansatz 2			2.01	2.19	1.62	2.38	3.02	3.22	4.30	6.09	8.89	9.69
Sm	IL-Konzentration:				1.09	0.81	1.18	1.50	1.60	2.14	3.03	4.42	4.82
Eu	0.077 mmol/g					0.74	1.09	1.38	1.47	1.97	2.79	4.07	4.43
Gd	Extraktionsparameter:						1.47	1.86	1.99	2.65	3.76	5.49	5.98
Tb	RT / 25 min / 3 min							1.27	1.35	1.81	2.56	3.74	4.07
Dy	Extraktionseffizienz:								1.07	1.42	2.02	2.94	3.21
Ho	9.41%									1.34	1.89	2.76	3.01
Er	Verhältnis IL : REE:										1.42	2.07	2.25
Tm	0.30											1.46	1.59
Yb													1.09

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.60	2.27	2.87	5.16	5.56	4.24	5.87	7.21	7.79	10.0	14.1	19.9	22.1
Ce		1.42	1.79	3.23	3.48	2.65	3.66	4.50	4.86	6.26	8.82	12.4	13.8
Pr			1.27	2.28	2.46	1.87	2.59	3.18	3.44	4.43	6.23	8.78	9.75
Nd	Ansatz 3			1.80	1.94	1.48	2.04	2.51	2.71	3.50	4.92	6.93	7.69
Sm	IL-Konzentration:				1.08	0.82	1.14	1.40	1.51	1.94	2.73	3.85	4.28
Eu	0.140 mmol/g					0.76	1.05	1.30	1.40	1.80	2.54	3.58	3.97
Gd	Extraktionsparameter:						1.38	1.70	1.83	2.36	3.33	4.69	5.20
Tb	RT / 25 min / 3 min							1.23	1.33	1.71	2.41	3.39	3.76
Dy	Extraktionseffizienz:								1.08	1.39	1.96	2.76	3.06
Ho	10.8%									1.29	1.81	2.55	2.84
Er	Verhältnis IL : REE:										1.41	1.98	2.20
Tm	0.30											1.41	1.56
Yb													1.11

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	2.08	3.30	4.35	8.48	9.17	6.75	9.74	12.2	13.1	17.2	24.8	35.0	38.3
Ce		1.59	2.09	4.08	4.42	3.25	4.69	5.86	6.33	8.29	12.0	16.9	18.5
Pr			1.32	2.57	2.78	2.05	2.95	3.69	3.99	5.22	7.52	10.6	11.6
Nd	Ansatz 4			1.95	2.11	1.55	2.24	2.80	3.02	3.96	5.71	8.06	8.82
Sm	IL-Konzentration:				1.08	0.80	1.15	1.44	1.55	2.03	2.93	4.13	4.52
Eu	0.200 mmol/g					0.74	1.06	1.33	1.43	1.88	2.70	3.82	4.18
Gd	Extraktionsparameter:						1.44	1.80	1.95	2.55	3.67	5.19	5.68
Tb	RT / 25 min / 3 min							1.25	1.35	1.77	2.55	3.60	3.94
Dy	Extraktionseffizienz:								1.08	1.41	2.04	2.88	3.15
Ho	10.4%									1.31	1.89	2.67	2.92
Er	Verhältnis IL : REE:										1.44	2.03	2.23
Tm	0.30											1.41	1.54
Yb													1.09

8 Anhang

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	2.11	3.41	4.52	9.97	11.7	9.25	16.7	21.8	25.7	34.5	51.4	75.6	81.5
Ce		1.62	2.15	4.73	5.53	4.39	7.94	10.4	12.2	16.4	24.4	35.9	38.7
Pr			1.32	2.92	3.41	2.71	4.90	6.39	7.54	10.1	15.1	22.2	23.9
Nd	Ansatz 5			2.20	2.58	2.05	3.70	4.83	5.69	7.63	11.4	16.7	18.0
Sm	REE-Konzentration:				1.17	0.93	1.68	2.19	2.58	3.46	5.16	7.59	8.18
Eu	1.283 mmol/g					0.79	1.44	1.87	2.21	2.96	4.41	6.49	7.00
Gd	Extraktionsparameter:						1.81	2.36	2.78	3.73	5.56	8.18	8.81
Tb	RT / 25 min / 3 min							1.30	1.54	2.06	3.07	4.52	4.87
Dy	Extraktionseffizienz:								1.18	1.58	2.35	3.47	3.73
Ho	8.65%									1.34	2.00	2.94	3.17
Er	Verhältnis IL : REE:										1.49	2.19	2.36
Tm	0.28											1.47	1.59
Yb													1.08

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.56	2.23	2.75	5.10	5.60	4.37	6.79	8.30	9.36	12.0	17.4	24.6	26.4
Ce		1.43	1.76	3.26	3.58	2.80	4.35	5.31	5.99	7.71	11.1	15.8	16.9
Pr			1.23	2.29	2.51	1.96	3.04	3.72	4.19	5.40	7.79	11.0	11.8
Nd	Ansatz 6			1.85	2.03	1.59	2.47	3.02	3.40	4.37	6.31	8.94	9.60
Sm	REE-Konzentration:				1.10	0.86	1.33	1.63	1.84	2.36	3.41	4.83	5.18
Eu	0.865 mmol/g					0.78	1.21	1.48	1.67	2.15	3.10	4.40	4.72
Gd	Extraktionsparameter:						1.55	1.90	2.14	2.75	3.97	5.63	6.04
Tb	RT / 25 min / 3 min							1.22	1.38	1.77	2.56	3.62	3.89
Dy	Extraktionseffizienz:								1.13	1.45	2.09	2.97	3.18
Ho	9.68%									1.29	1.86	2.63	2.82
Er	Verhältnis IL : REE:										1.44	2.04	2.19
Tm	0.29											1.42	1.52
Yb													1.07

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	2.27	3.73	4.88	10.3	11.5	8.67	14.4	17.9	20.4	26.7	38.7	56.1	60.3
Ce		1.64	2.15	4.56	5.09	3.82	6.34	7.91	9.01	11.8	17.1	24.8	26.6
Pr			1.31	2.77	3.10	2.33	3.85	4.81	5.48	7.16	10.4	15.1	16.2
Nd	Ansatz 8			2.12	2.37	1.78	2.94	3.67	4.18	5.47	7.94	11.5	12.4
Sm	REE-Konzentration:				1.12	0.84	1.39	1.73	1.98	2.58	3.75	5.43	5.84
Eu	0.509 mmol/g					0.75	1.24	1.55	1.77	2.31	3.36	4.86	5.23
Gd	Extraktionsparameter:						1.66	2.07	2.35	3.08	4.47	6.47	6.96
Tb	RT / 25 min / 3 min							1.25	1.42	1.86	2.70	3.91	4.20
Dy	Extraktionseffizienz:								1.14	1.49	2.16	3.13	3.36
Ho	9.37%									1.31	1.90	2.75	2.95
Er	Verhältnis IL : REE:										1.45	2.10	2.26
Tm	0.29											1.45	1.56
Yb													1.08

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	2.12	3.41	4.45	8.72	9.40	6.80	10.3	12.2	13.4	16.8	24.1	33.9	36.7
Ce		1.61	2.10	4.11	4.43	3.21	4.86	5.73	6.33	7.90	11.3	16.0	17.3
Pr			1.31	2.56	2.76	2.00	3.03	3.57	3.94	4.92	7.06	9.93	10.8
Nd	Ansatz 8			1.96	2.11	1.53	2.32	2.73	3.01	3.76	5.40	7.60	8.24
Sm	REE-Konzentration:				1.08	0.78	1.18	1.39	1.54	1.92	2.76	3.88	4.21
Eu	0.160 mmol/g					0.72	1.10	1.29	1.43	1.78	2.56	3.60	3.90
Gd	Extraktionsparameter:						1.52	1.79	1.97	2.46	3.53	4.97	5.39
Tb	RT / 25 min / 3 min							1.18	1.30	1.63	2.33	3.28	3.56
Dy	Extraktionseffizienz:								1.10	1.38	1.98	2.78	3.02
Ho	9.32%									1.25	1.79	2.52	2.73
Er	Verhältnis IL : REE:										1.43	2.02	2.19
Tm	0.29											1.41	1.53
Yb													1.08

Einfluss der Temperatur auf die Selektivität

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	2.32	4.04	5.45	11.0	11.4	7.57	9.61	11.3	11.5	14.8	20.7	32.4	32.5
Ce		1.74	2.35	4.74	4.88	3.26	4.14	4.87	4.95	6.36	8.93	13.9	14.0
Pr			1.35	2.73	2.81	1.87	2.38	2.80	2.85	3.66	5.13	8.01	8.03
Nd				2.02	2.08	1.39	1.76	2.08	2.11	2.71	3.80	5.94	5.95
Sm	Ansatz 1				1.03	0.69	0.87	1.03	1.04	1.34	1.88	2.94	2.95
Eu						0.67	0.85	1.00	1.01	1.30	1.83	2.85	2.86
Gd	Extraktionsparameter:						1.27	1.50	1.52	1.95	2.74	4.28	4.29
Tb	1 °C / 21 min / 3 min							1.18	1.20	1.54	2.16	3.37	3.38
Dy	Extraktionseffizienz:								1.02	1.31	1.83	2.86	2.87
Ho	10.8%									1.29	1.80	2.81	2.82
Er	Verhältnis IL : REE:										1.40	2.19	2.19
Tm	0.31											1.56	1.56
Yb													1.00

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	2.17	3.55	4.80	9.50	10.1	7.08	9.84	11.8	12.6	14.7	22.9	35.4	35.9
Ce		1.64	2.21	4.38	4.64	3.26	4.53	5.44	5.78	6.79	10.5	16.3	16.6
Pr			1.35	2.67	2.83	1.99	2.77	3.32	3.53	4.15	6.43	9.97	10.1
Nd				1.98	2.10	1.47	2.05	2.46	2.61	3.07	4.76	7.38	7.48
Sm	Ansatz 2				1.06	0.75	1.04	1.24	1.32	1.55	2.41	3.73	3.78
Eu						0.70	0.98	1.17	1.25	1.46	2.27	3.52	3.57
Gd	Extraktionsparameter:						1.39	1.67	1.77	2.08	3.23	5.01	5.07
Tb	11 °C / 22 min / 3 min							1.20	1.28	1.50	2.32	3.60	3.65
Dy	Extraktionseffizienz:								1.06	1.25	1.94	3.00	3.04
Ho	10.1%									1.17	1.82	2.82	2.86
Er	Verhältnis IL : REE:										1.55	2.40	2.44
Tm	0.31											1.55	1.57
Yb													1.01

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.98	3.11	4.11	8.15	8.96	6.65	9.80	12.4	13.4	17.6	24.8	37.6	38.8
Ce		1.57	2.07	4.11	4.52	3.36	4.94	6.27	6.75	8.87	12.5	19.0	19.6
Pr			1.32	2.62	2.88	2.14	3.15	4.00	4.31	5.66	7.99	12.1	12.5
Nd				1.98	2.18	1.62	2.38	3.02	3.26	4.28	6.04	9.14	9.45
Sm	Ansatz 3				1.10	0.82	1.20	1.52	1.64	2.16	3.04	4.61	4.76
Eu						0.74	1.09	1.39	1.49	1.96	2.77	4.19	4.33
Gd	Extraktionsparameter:						1.47	1.87	2.01	2.64	3.73	5.65	5.84
Tb	21 °C / 22 min / 3 min							1.27	1.37	1.79	2.53	3.84	3.96
Dy	Extraktionseffizienz:								1.08	1.41	2.00	3.02	3.13
Ho	9.37%									1.31	1.85	2.81	2.90
Er	Verhältnis IL : REE:										1.41	2.14	2.21
Tm	0.31											1.51	1.57
Yb													1.03

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	2.05	3.19	4.26	8.71	9.78	7.49	11.9	15.3	16.6	22.0	31.6	47.5	49.3
Ce		1.56	2.08	4.25	4.78	3.66	5.81	7.48	8.08	10.8	15.4	23.2	24.0
Pr			1.34	2.73	3.07	2.35	3.73	4.80	5.19	6.91	9.89	14.9	15.4
Nd				2.04	2.30	1.76	2.79	3.59	3.88	5.17	7.40	11.1	11.5
Sm	Ansatz 4				1.12	0.86	1.37	1.76	1.90	2.53	3.62	5.45	5.65
Eu						0.77	1.22	1.56	1.69	2.25	3.22	4.85	5.03
Gd	Extraktionsparameter:						1.59	2.04	2.21	2.94	4.21	6.34	6.56
Tb	31 °C / 23 min / 3 min							1.29	1.39	1.85	2.65	3.99	4.13
Dy	Extraktionseffizienz:								1.08	1.44	2.06	3.10	3.21
Ho	9.54%									1.33	1.91	2.87	2.97
Er	Verhältnis IL : REE:										1.43	2.15	2.23
Tm	0.31											1.50	1.56
Yb													1.04

8 Anhang

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	2.27	3.65	4.91	10.5	12.1	9.48	16.0	20.9	23.1	31.2	43.7	65.2	66.9
Ce		1.61	2.17	4.61	5.32	4.18	7.04	9.22	10.2	13.8	19.3	28.8	29.5
Pr			1.35	2.86	3.30	2.60	4.37	5.73	6.32	8.57	12.0	17.9	18.4
Nd				2.13	2.45	1.93	3.25	4.25	4.69	6.36	8.89	13.3	13.6
Sm	Ansatz 5				1.15	0.91	1.53	2.00	2.21	2.99	4.18	6.24	6.41
Eu						0.79	1.32	1.73	1.91	2.59	3.62	5.41	5.55
Gd	Extraktionsparameter:						1.68	2.21	2.43	3.30	4.61	6.88	7.06
Tb	40 °C / 21 min / 3 min							1.31	1.45	1.96	2.74	4.09	4.20
Dy	Extraktionseffizienz:								1.10	1.50	2.09	3.12	3.20
Ho	9.19%									1.36	1.89	2.83	2.90
Er	Verhältnis IL : REE:										1.40	2.09	2.14
Tm	0.31											1.49	1.53
Yb													1.03

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.86	2.83	3.63	7.50	8.86	7.14	12.5	16.2	18.5	24.0	34.3	49.5	52.3
Ce		1.52	1.96	4.04	4.77	3.85	6.75	8.72	9.95	12.9	18.5	26.7	28.2
Pr			1.28	2.65	3.14	2.53	4.44	5.73	6.54	8.48	12.1	17.5	18.5
Nd				2.07	2.44	1.97	3.45	4.46	5.09	6.60	9.44	13.7	14.4
Sm	Ansatz 6				1.18	0.95	1.67	2.16	2.46	3.20	4.57	6.61	6.97
Eu						0.81	1.41	1.83	2.08	2.70	3.87	5.59	5.90
Gd	Extraktionsparameter:						1.76	2.27	2.59	3.35	4.80	6.94	7.32
Tb	50 °C / 21 min / 3 min							1.29	1.47	1.91	2.73	3.95	4.17
Dy	Extraktionseffizienz:								1.14	1.48	2.12	3.06	3.23
Ho	10.4%									1.30	1.86	2.68	2.83
Er	Verhältnis IL : REE:										1.43	2.07	2.18
Tm	0.33											1.45	1.53
Yb													1.06

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	2.18	3.49	4.61	10.1	12.1	9.77	17.7	23.0	26.7	35.3	49.6	71.6	74.2
Ce		1.60	2.11	4.62	5.54	4.48	8.09	10.6	12.3	16.2	22.7	32.8	34.0
Pr			1.32	2.89	3.46	2.80	5.06	6.60	7.67	10.1	14.2	20.5	21.3
Nd				2.19	2.62	2.12	3.83	4.99	5.80	7.66	10.8	15.5	16.1
Sm	Ansatz 7				1.20	0.97	1.75	2.29	2.65	3.50	4.92	7.10	7.36
Eu						0.81	1.46	1.91	2.21	2.92	4.10	5.93	6.14
Gd	Extraktionsparameter:						1.81	2.36	2.74	3.62	5.08	7.33	7.60
Tb	60 °C / 21 min / 3 min							1.30	1.51	2.00	2.81	4.05	4.20
Dy	Extraktionseffizienz:								1.16	1.53	2.15	3.11	3.22
Ho	10.38%									1.32	1.85	2.68	2.78
Er	Verhältnis IL : REE:										1.40	2.03	2.10
Tm	0.33											1.44	1.50
Yb													1.04

Einfluss des initialen pH-Wertes der Seltenerdmetall-Lösung auf die Extraktion

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	2.25	3.50	4.76	10.6	10.9	8.39	13.0	16.8	18.8	24.9	36.0	52.6	57.7
Ce		1.55	2.12	4.70	4.84	3.73	5.78	7.47	8.35	11.1	16.0	23.4	25.6
Pr			1.36	3.03	3.12	2.40	3.72	4.81	5.38	7.12	10.3	15.0	16.5
Nd	Ansatz 2			2.22	2.29	1.76	2.73	3.53	3.95	5.23	7.56	11.0	12.1
Sm	pH-Wert:				1.03	0.79	1.23	1.59	1.78	2.35	3.40	4.97	5.45
Eu	3.20					0.77	1.19	1.54	1.73	2.29	3.31	4.83	5.29
Gd	Extraktionsparameter:						1.55	2.00	2.24	2.97	4.29	6.27	6.87
Tb	RT / 20 min / 3 min							1.29	1.44	1.91	2.77	4.04	4.43
Dy	Extraktionseffizienz:								1.12	1.48	2.14	3.13	3.43
Ho	8.71%									1.32	1.92	2.80	3.07
Er	Verhältnis IL : REE:										1.45	2.11	2.32
Tm	0.30											1.46	1.60
Yb													1.10

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	2.19	3.36	4.53	9.97	11.4	8.80	14.7	19.5	22.8	30.4	44.8	65.8	73.6
Ce		1.53	2.07	4.56	5.21	4.02	6.73	8.90	10.4	13.9	20.5	30.1	33.7
Pr			1.35	2.97	3.40	2.62	4.38	5.80	6.79	9.06	13.4	19.6	21.9
Nd	Ansatz 4			2.20	2.52	1.94	3.25	4.30	5.03	6.71	9.89	14.5	16.3
Sm	pH-Wert:				1.14	0.88	1.48	1.95	2.29	3.05	4.50	6.60	7.39
Eu	2.00					0.77	1.29	1.71	2.00	2.67	3.93	5.77	6.46
Gd	Extraktionsparameter:						1.67	2.21	2.59	3.46	5.10	7.48	8.37
Tb	RT / 20 min / 3 min							1.32	1.55	2.07	3.05	4.47	5.00
Dy	Extraktionseffizienz:								1.17	1.56	2.30	3.38	3.78
Ho	7.77%									1.33	1.97	2.88	3.23
Er	Verhältnis IL : REE:										1.47	2.16	2.42
Tm	0.30											1.47	1.64
Yb													1.12

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.74	2.30	3.01	6.91	8.20	6.85	12.3	17.3	21.2	29.4	44.1	66.5	75.9
Ce		1.32	1.73	3.97	4.71	3.93	7.04	9.91	12.2	16.9	25.3	38.2	43.6
Pr			1.31	3.01	3.57	2.98	5.34	7.51	9.24	12.8	19.2	28.9	33.0
Nd	Ansatz 5			2.29	2.72	2.27	4.07	5.73	7.05	9.75	14.6	22.1	25.2
Sm	pH-Wert:				1.19	0.99	1.77	2.50	3.07	4.25	6.38	9.62	11.0
Eu	1.50					0.83	1.49	2.10	2.59	3.58	5.37	8.10	9.25
Gd	Extraktionsparameter:						1.79	2.52	3.10	4.29	6.43	9.71	11.1
Tb	RT / 20 min / 3 min							1.41	1.73	2.40	3.60	5.42	6.19
Dy	Extraktionseffizienz:								1.23	1.70	2.55	3.85	4.40
Ho	6.69%									1.38	2.08	3.13	3.58
Er	Verhältnis IL : REE:										1.50	2.26	2.58
Tm	0.35											1.51	1.72
Yb													1.14

8 Anhang

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.45	1.99	2.62	5.72	7.07	5.84	11.1	15.6	19.1	26.3	40.3	62.6	68.9
Ce		1.37	1.81	3.95	4.88	4.04	7.70	10.8	13.2	18.2	27.8	43.3	47.6
Pr			1.32	2.87	3.55	2.94	5.60	7.85	9.60	13.2	20.3	31.5	34.6
Nd	Ansatz 6			2.18	2.69	2.23	4.25	5.95	7.28	10.0	15.4	23.9	26.3
Sm	pH-Wert:				1.24	1.02	1.95	2.73	3.34	4.61	7.05	11.0	12.1
Eu	1.29					0.83	1.58	2.21	2.70	3.73	5.70	8.86	9.75
Gd	Extraktionsparameter:						1.91	2.67	3.27	4.51	6.89	10.7	11.8
Tb	RT / 20 min / 3 min							1.40	1.71	2.36	3.62	5.62	6.18
Dy	Extraktionseffizienz:								1.22	1.69	2.58	4.01	4.41
Ho	5.17%									1.38	2.11	3.28	3.61
Er	Verhältnis IL : REE:										1.53	2.38	2.62
Tm	0.32											1.55	1.71
Yb													1.10

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	2.23	3.81	5.48	14.7	18.6	15.8	32.8	48.2	60.9	86.4	132	206	228
Ce		1.71	2.46	6.59	8.35	7.10	14.8	21.7	27.4	38.8	59.5	92.7	103
Pr			1.44	3.84	4.87	4.14	8.60	12.6	16.0	22.6	34.7	54.1	59.9
Nd	Ansatz 7			2.67	3.39	2.88	5.98	8.79	11.1	15.8	24.1	37.6	41.6
Sm	pH-Wert:				1.27	1.08	2.24	3.29	4.16	5.89	9.03	14.1	15.6
Eu	1.20					0.85	1.76	2.59	3.28	4.65	7.12	11.1	12.3
Gd	Extraktionsparameter:						2.08	3.05	3.86	5.47	8.38	13.1	14.5
Tb	RT / 20 min / 3 min							1.47	1.86	2.63	4.03	6.29	6.96
Dy	Extraktionseffizienz:								1.26	1.79	2.75	4.28	4.74
Ho	3.98%									1.42	2.17	3.39	3.75
Er	Verhältnis IL : REE:										1.53	2.39	2.64
Tm	0.33											1.56	1.73
Yb													1.11

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	3.03	5.59	8.36	24.1	31.8	26.8	59.2	87.2	112	161	248	389	438
Ce		1.85	2.76	7.97	10.5	8.86	19.6	28.8	37.1	53.3	82.0	129	145
Pr			1.50	4.32	5.68	4.80	10.6	15.6	20.1	28.8	44.4	69.7	78.4
Nd	Ansatz 8			2.89	3.80	3.21	7.08	10.4	13.4	19.3	29.7	46.6	52.4
Sm	pH-Wert:				1.32	1.11	2.45	3.61	4.66	6.68	10.3	16.1	18.2
Eu	1.09					0.84	1.86	2.75	3.54	5.08	7.81	12.3	13.8
Gd	Extraktionsparameter:						2.21	3.25	4.19	6.01	9.25	14.5	16.3
Tb	RT / 20 min / 3 min							1.47	1.90	2.72	4.19	6.58	7.40
Dy	Extraktionseffizienz:								1.29	1.85	2.84	4.47	5.03
Ho	2.75%									1.43	2.21	3.47	3.90
Er	Verhältnis IL : REE:										1.54	2.42	2.72
Tm	0.32											1.57	1.77
Yb													1.13

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	3.33	4.78	7.70	23.2	30.7	25.9	57.0	87.7	114	166	257	413	452
Ce		1.44	2.32	6.96	9.23	7.78	17.1	26.4	34.4	50.0	77.4	124	136
Pr			1.61	4.84	6.42	5.41	11.9	18.3	23.9	34.8	53.8	86.3	94.5
Nd	Ansatz 9			3.01	3.99	3.36	7.40	11.4	14.9	21.6	33.4	53.6	58.7
Sm	pH-Wert:				1.33	1.12	2.46	3.79	4.94	7.19	11.1	17.8	19.5
Eu	1.00					0.84	1.86	2.86	3.73	5.42	8.39	13.5	14.7
Gd	Extraktionsparameter:						2.20	3.39	4.42	6.43	9.95	16.0	17.5
Tb	RT / 20 min / 3 min							1.54	2.01	2.92	4.52	7.24	7.93
Dy	Extraktionseffizienz:								1.30	1.90	2.93	4.71	5.15
Ho	1.29%									1.46	2.25	3.61	3.95
Er	Verhältnis IL : REE:										1.55	2.48	2.72
Tm	0.28											1.60	1.76
Yb													1.10

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.14	1.27	1.43	2.33	2.83	2.57	4.55	6.33	8.26	11.4	17.6	25.8	29.7
Ce		1.11	1.25	2.05	2.48	2.25	3.99	5.55	7.24	10.0	15.4	22.6	26.1
Pr			1.13	1.84	2.23	2.03	3.59	5.00	6.53	9.03	13.9	20.4	23.5
Nd	Ansatz 10			1.63	1.98	1.80	3.18	4.43	5.78	8.00	12.3	18.1	20.8
Sm	pH-Wert:				1.21	1.10	1.95	2.71	3.54	4.90	7.54	11.1	12.7
Eu	0.90					0.91	1.61	2.24	2.92	4.04	6.23	9.13	10.5
Gd	Extraktionsparameter:						1.77	2.47	3.22	4.45	6.86	10.1	11.6
Tb	RT / 20 min / 3 min							1.39	1.82	2.51	3.87	5.67	6.53
Dy	Extraktionseffizienz:								1.31	1.81	2.78	4.08	4.69
Ho	1.15%									1.38	2.13	3.12	3.60
Er	Verhältnis IL : REE:										1.54	2.26	2.60
Tm	0.30											1.47	1.69
Yb													1.15

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.06	1.09	1.13	1.38	1.50	1.44	2.01	2.56	3.06	4.03	5.76	8.12	9.59
Ce		1.02	1.06	1.30	1.41	1.36	1.89	2.41	2.88	3.80	5.42	7.65	9.03
Pr			1.04	1.27	1.38	1.33	1.85	2.35	2.82	3.71	5.30	7.47	8.82
Nd	Ansatz 11			1.22	1.33	1.28	1.78	2.26	2.71	3.57	5.10	7.19	8.49
Sm	pH-Wert:				1.09	1.05	1.46	1.86	2.22	2.93	4.19	5.90	6.97
Eu	0.76					0.96	1.34	1.71	2.04	2.69	3.84	5.42	6.40
Gd	Extraktionsparameter:						1.39	1.77	2.12	2.79	3.99	5.62	6.64
Tb	RT / 20 min / 3 min							1.27	1.52	2.01	2.86	4.04	4.77
Dy	Extraktionseffizienz:								1.20	1.58	2.25	3.18	3.75
Ho	0.45%									1.32	1.88	2.66	3.13
Er	Verhältnis IL : REE:										1.43	2.01	2.38
Tm	0.32											1.41	1.66
Yb													1.18

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.63	1.28	2.28	1.67	1.53	1.41	2.14	2.61	3.92	5.45	6.17	9.11	10.2
Ce		0.79	1.40	1.03	0.94	0.87	1.32	1.60	2.41	3.35	3.79	5.61	6.27
Pr			1.77	1.30	1.19	1.10	1.67	2.03	3.05	4.24	4.80	7.09	7.93
Nd	Ansatz 12			0.73	0.67	0.62	0.94	1.14	1.72	2.39	2.71	4.00	4.48
Sm	pH-Wert:				0.91	0.84	1.28	1.56	2.34	3.27	3.69	5.46	6.10
Eu	0.49					0.92	1.40	1.71	2.57	3.57	4.04	5.97	6.68
Gd	Extraktionsparameter:						1.52	1.85	2.78	3.88	4.38	6.48	7.24
Tb	RT / 20 min / 3 min							1.22	1.83	2.55	2.88	4.26	4.76
Dy	Extraktionseffizienz:								1.50	2.09	2.37	3.50	3.91
Ho	0.01%									1.39	1.58	2.33	2.60
Er	Verhältnis IL : REE:										1.13	1.67	1.87
Tm	0.34											1.48	1.65
Yb													1.12

Einfluss des Seltenerdmetall-Gegenions auf die Extraktion

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	2.24	3.67	4.80	9.88	10.9	8.18	13.0	16.1	18.6	23.9	34.5	49.5	54.5
Ce		1.64	2.15	4.42	4.89	3.66	5.80	7.21	8.30	10.7	15.5	22.2	24.4
Pr			1.31	2.69	2.98	2.23	3.53	4.39	5.06	6.50	9.41	13.5	14.9
Nd				2.06	2.28	1.71	2.70	3.36	3.87	4.97	7.20	10.3	11.4
Sm	Ansatz 1				1.11	0.83	1.31	1.63	1.88	2.42	3.50	5.02	5.52
Eu						0.75	1.19	1.48	1.70	2.18	3.16	4.54	4.99
Gd	Extraktionsparameter:						1.58	1.97	2.27	2.92	4.22	6.06	6.66
Tb	RT / 20 min / 2 min							1.24	1.43	1.84	2.66	3.82	4.20
Dy	Extraktionseffizienz:								1.15	1.48	2.14	3.07	3.38
Ho	8.34%									1.29	1.86	2.67	2.93
Er	Verhältnis IL : REE:										1.45	2.08	2.28
Tm	0.30											1.43	1.58
Yb													1.10

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	2.02	3.04	3.71	6.69	7.64	6.15	10.9	14.1	17.0	22.6	33.6	48.9	54.6
Ce		1.50	1.83	3.30	3.77	3.04	5.36	6.96	8.39	11.1	16.6	24.2	27.0
Pr			1.22	2.20	2.51	2.02	3.57	4.64	5.59	7.42	11.1	16.1	18.0
Nd				1.80	2.06	1.65	2.92	3.80	4.57	6.08	9.04	13.2	14.7
Sm	Ansatz 2				1.14	0.92	1.62	2.11	2.54	3.37	5.02	7.31	8.16
Eu						0.80	1.42	1.85	2.22	2.95	4.40	6.40	7.15
Gd	Extraktionsparameter:						1.77	2.29	2.76	3.67	5.47	7.96	8.88
Tb	RT / 20 min / 2 min							1.30	1.56	2.08	3.10	4.51	5.03
Dy	Extraktionseffizienz:								1.20	1.60	2.38	3.47	3.87
Ho	8.51%									1.33	1.98	2.88	3.21
Er	Verhältnis IL : REE:										1.49	2.17	2.42
Tm	0.29											1.46	1.63
Yb													1.12

Synergieeffekt

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.91	2.96	3.53	6.97	7.90	5.70	8.79	10.3	11.7	14.6	21.6	29.5	33.6
Ce		1.55	1.85	3.65	4.14	2.98	4.61	5.41	6.13	7.64	11.3	15.5	17.6
Pr			1.19	2.35	2.67	1.92	2.97	3.49	3.95	4.93	7.29	9.97	11.4
Nd				1.97	2.23	1.61	2.49	2.92	3.31	4.13	6.11	8.35	9.50
Sm	Ansatz 1.1				1.13	0.82	1.26	1.48	1.68	2.09	3.10	4.23	4.82
Eu	Extraktionsparameter:					0.72	1.11	1.31	1.48	1.85	2.73	3.74	4.25
Gd	RT / 25 min / 3 min						1.54	1.81	2.05	2.56	3.79	5.18	5.90
Tb	Initialer pH-Wert: ≈ 4							1.17	1.33	1.66	2.45	3.36	3.82
Dy	Extraktionseffizienz: 7.26%								1.13	1.41	2.09	2.86	3.25
Ho	Konzentration der org. Phase: 610 $\mu\text{mol/g}$									1.25	1.84	2.52	2.87
Er	Konzentration der wässrigen Phase: 162 $\mu\text{mol/g}$										1.48	2.02	2.30
Tm	Verhältnis IL : REE: 0.22											1.37	1.56
Yb													1.14

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	2.05	3.27	3.97	8.14	9.45	6.84	11.1	13.4	15.6	19.0	28.8	39.0	44.4
Ce		1.59	1.93	3.96	4.60	3.33	5.40	6.50	7.60	9.23	14.0	19.0	21.6
Pr			1.21	2.49	2.89	2.09	3.39	4.09	4.78	5.80	8.81	11.9	13.6
Nd				2.05	2.38	1.72	2.79	3.36	3.93	4.77	7.25	9.82	11.2
Sm	Ansatz 1.2				1.16	0.84	1.36	1.64	1.92	2.33	3.54	4.79	5.45
Eu	Extraktionsparameter:					0.72	1.17	1.41	1.65	2.01	3.05	4.12	4.69
Gd	RT / 25 min / 3 min						1.62	1.95	2.28	2.77	4.21	5.70	6.49
Tb	Initialer pH-Wert: ≈ 4							1.20	1.41	1.71	2.60	3.51	4.00
Dy	Extraktionseffizienz: 7.30%								1.17	1.42	2.16	2.92	3.32
Ho	Konzentration der org. Phase: 20.4 $\mu\text{mol/g}$									1.21	1.84	2.50	2.84
Er	Konzentration der wässrigen Phase: 162 $\mu\text{mol/g}$										1.52	2.06	2.34
Tm	Verhältnis IL : REE: 0.22											1.35	1.54
Yb													1.14

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.27	1.60	1.75	3.07	3.76	3.09	5.14	6.30	7.59	9.11	13.4	17.2	19.5
Ce		1.26	1.38	2.42	2.97	2.44	4.06	4.97	5.99	7.19	10.6	13.5	15.4
Pr			1.09	1.92	2.35	1.93	3.21	3.93	4.74	5.68	8.37	10.7	12.1
Nd				1.76	2.15	1.77	2.94	3.60	4.34	5.21	7.67	9.82	11.1
Sm	Ansatz 1.3				1.22	1.00	1.67	2.05	2.47	2.97	4.37	5.59	6.33
Eu	Extraktionsparameter:					0.82	1.37	1.68	2.02	2.42	3.57	4.57	5.18
Gd	60 °C / 25 min / 3 min						1.66	2.04	2.46	2.95	4.34	5.56	6.30
Tb	Initialer pH-Wert: ≈ 4							1.23	1.48	1.77	2.61	3.34	3.79
Dy	Extraktionseffizienz: 7.30%								1.20	1.45	2.13	2.73	3.09
Ho	Konzentration der org. Phase: 20.2 $\mu\text{mol/g}$									1.20	1.77	2.26	2.56
Er	Konzentration der wässrigen Phase: 162 $\mu\text{mol/g}$										1.47	1.88	2.14
Tm	Verhältnis IL : REE: 0.22											1.28	1.45
Yb													1.13

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.10	1.23	1.25	1.86	2.21	1.96	3.19	3.83	4.58	5.54	7.95	10.5	11.7
Ce		1.12	1.14	1.69	2.01	1.78	2.90	3.48	4.17	5.04	7.23	9.57	10.6
Pr			1.02	1.51	1.80	1.60	2.59	3.12	3.73	4.51	6.47	8.56	9.52
Nd				1.48	1.77	1.57	2.55	3.06	3.66	4.42	6.35	8.40	9.34
Sm	Ansatz 1.4A				1.19	1.06	1.72	2.06	2.47	2.98	4.28	5.67	6.30
Eu	Extraktionsparameter:					0.89	1.44	1.73	2.07	2.50	3.59	4.75	5.28
Gd	60 °C / 25 min / 3 min						1.63	1.95	2.34	2.82	4.06	5.37	5.97
Tb	Initialer pH-Wert: 0.31							1.20	1.44	1.74	2.49	3.30	3.67
Dy	Extraktionseffizienz: 9.61%								1.20	1.45	2.08	2.75	3.06
Ho	Konzentration der org. Phase: 20.4 $\mu\text{mol/g}$									1.21	1.73	2.29	2.55
Er	Konzentration der wässrigen Phase: 1.23 mmol/g										1.44	1.90	2.11
Tm	Verhältnis IL : REE: 0.23											1.32	1.47
Yb													1.11

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	2.21	3.64	4.59	11.5	15.7	13.2	27.1	36.2	46.5	58.9	90.0	120	136
Ce		1.65	2.08	5.19	7.11	5.98	12.3	16.4	21.1	26.7	40.8	54.5	61.5
Pr			1.26	3.14	4.30	3.62	7.43	9.93	12.8	16.2	24.7	33.0	37.2
Nd				2.50	3.42	2.88	5.91	7.89	10.1	12.8	19.6	26.2	29.6
Sm	Ansatz 1.4B				1.37	1.15	2.36	3.16	4.06	5.14	7.85	10.5	11.8
Eu	Extraktionsparameter:					0.84	1.73	2.31	2.96	3.75	5.74	7.67	8.65
Gd	60 °C / 25 min / 3 min						2.05	2.74	3.52	4.46	6.81	9.11	10.3
Tb	Initialer pH-Wert: 1.06							1.34	1.72	2.17	3.32	4.44	5.01
Dy	Extraktionseffizienz: 6.66%								1.28	1.63	2.48	3.32	3.75
Ho	Konzentration der org. Phase: 20.4 $\mu\text{mol/g}$									1.27	1.93	2.59	2.92
Er	Konzentration der wässrigen Phase: 1.01 mmol/g										1.53	2.04	2.30
Tm	Verhältnis IL : REE: 0.21											1.34	1.51
Yb													1.13

8 Anhang

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1.01	1.03	0.98	1.07	1.15	1.08	1.27	1.33	1.48	1.61	1.96	2.32	2.47
Ce		1.02	0.97	1.06	1.14	1.07	1.26	1.32	1.47	1.59	1.94	2.29	2.45
Pr			0.96	1.04	1.13	1.05	1.24	1.30	1.44	1.57	1.91	2.26	2.41
Nd				1.09	1.18	1.09	1.30	1.36	1.51	1.64	2.00	2.36	2.52
Sm	Ansatz 1.5				1.08	1.00	1.19	1.25	1.38	1.50	1.83	2.16	2.31
Eu	Extraktionsparameter:					0.93	1.10	1.15	1.28	1.39	1.70	2.01	2.14
Gd	60 °C / 25 min / 3 min						1.18	1.24	1.38	1.49	1.82	2.15	2.30
Tb	Initialer pH-Wert:			1.06				1.05	1.16	1.26	1.54	1.82	1.94
Dy	Extraktionseffizienz:			14.6%					1.11	1.21	1.47	1.74	1.86
Ho	Konzentration der org. Phase:			21.6 µmol/g						1.09	1.32	1.56	1.67
Er	Konzentration der wässrigen Phase:			1.01 mmol/g							1.22	1.44	1.54
Tm	Verhältnis IL : REE:			0.21								1.18	1.26
Yb	neutraler Extraktor:			35.9 µmol									1.07

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	2.15	3.48	4.55	11.2	14.2	11.2	21.5	29.2	37.0	50.3	80.5	114	137
Ce		1.62	2.12	5.18	6.58	5.21	10.0	13.6	17.2	23.4	37.4	53.0	63.5
Pr			1.31	3.21	4.07	3.23	6.19	8.40	10.6	14.5	23.1	32.8	39.3
Nd				2.45	3.11	2.46	4.73	6.42	8.13	11.0	17.7	25.0	30.0
Sm	Ansatz 2.1				1.27	1.01	1.93	2.62	3.32	4.51	7.21	10.2	12.2
Eu	Extraktionsparameter:					0.79	1.52	2.06	2.61	3.55	5.68	8.05	9.65
Gd	RT / 25 min / 3 min						1.92	2.60	3.30	4.48	7.17	10.2	12.2
Tb	Initialer pH-Wert:			1.03				1.36	1.72	2.34	3.74	5.29	6.34
Dy	Extraktionseffizienz:			3.93%					1.27	1.72	2.75	3.90	4.68
Ho	Konzentration der org. Phase:			63.3 µmol/g						1.36	2.17	3.08	3.69
Er	Konzentration der wässrigen Phase:			161 µmol/g							1.60	2.27	2.72
Tm	Verhältnis IL : REE:			0.23								1.42	1.70
Yb													1.20

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	2.20	3.70	4.84	12.3	16.7	13.8	28.2	38.2	48.2	62.9	98.0	131	152
Ce		1.68	2.20	5.59	7.57	6.29	12.8	17.4	21.9	28.6	44.5	59.3	68.9
Pr			1.31	3.32	4.50	3.74	7.63	10.3	13.0	17.0	26.5	35.3	41.0
Nd				2.54	3.44	2.86	5.83	7.89	9.95	13.0	20.2	27.0	31.3
Sm	Ansatz 2.2				1.35	1.13	2.30	3.11	3.92	5.12	7.97	10.6	12.3
Eu	Extraktionsparameter:					0.83	1.69	2.29	2.89	3.78	5.88	7.83	9.10
Gd	60 °C / 25 min / 3 min						2.04	2.76	3.48	4.55	7.08	9.43	11.0
Tb	Initialer pH-Wert:			1.03				1.35	1.71	2.23	3.47	4.62	5.37
Dy	Extraktionseffizienz:			2.56%					1.26	1.65	2.57	3.42	3.97
Ho	Konzentration der org. Phase:			20.2 µmol/g						1.31	2.03	2.71	3.15
Er	Konzentration der wässrigen Phase:			161 µmol/g							1.56	2.07	2.41
Tm	Verhältnis IL : REE:			0.22								1.33	1.55
Yb													1.16

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	2.58	4.60	6.60	20.9	29.4	26.3	59.8	96.4	117	170	257	350	392
Ce		1.78	2.56	8.07	11.4	10.2	23.2	37.3	45.2	66.0	99.5	136	152
Pr			1.44	4.53	6.39	5.73	13.0	21.0	25.4	37.1	55.9	76.2	85.2
Nd				3.16	4.45	3.99	9.07	14.6	17.7	25.8	38.9	53.1	59.3
Sm	Ansatz 2.3				1.41	1.26	2.87	4.62	5.60	8.17	12.3	16.8	18.8
Eu	Extraktionsparameter:					0.90	2.04	3.28	3.98	5.80	8.75	11.9	13.3
Gd	60 °C / 25 min / 3 min						2.27	3.66	4.43	6.47	9.75	13.3	14.9
Tb	Initialer pH-Wert:			1.03				1.61	1.95	2.85	4.29	5.86	6.54
Dy	Extraktionseffizienz:			56.4%					1.21	1.77	2.67	3.64	4.06
Ho	Konzentration der org. Phase:			156 µmol/g						1.46	2.20	3.00	3.35
Er	Konzentration der wässrigen Phase:			161 µmol/g							1.51	2.06	2.30
Tm	Verhältnis IL : REE:			2.17								1.36	1.52
Yb													1.12

Fällung von Seltenerdmetallen als Carbonate und Oxalate

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	5.99	4.91	4.82	4.70	4.87	5.76	3.01	8.56	19.8	41.0	70.4	98.4	122
Ce		0.82	0.80	0.78	0.81	0.96	0.50	1.43	3.31	6.84	11.7	16.4	20.4
Pr			0.98	0.96	0.99	1.17	0.61	1.74	4.03	8.34	14.3	20.0	24.9
Nd	Ansatz 2			0.98	1.01	1.20	0.62	1.78	4.11	8.50	14.6	20.4	25.4
Sm	K ₂ C ₂ O ₄ -Lösung				1.04	1.23	0.64	1.82	4.21	8.72	15.0	20.9	26.0
Eu	1.352 mmol/g					1.18	0.62	1.76	4.07	8.42	14.5	20.2	25.1
Gd	pH = 8.01						0.52	1.49	3.44	7.11	12.2	17.1	21.2
Tb	Extraktionsparameter:							2.85	6.58	13.62	23.4	32.7	40.7
Dy	RT / 15 min / 3 min								2.31	4.79	8.22	11.5	14.3
Ho	Extraktionseffizienz:									2.07	3.55	4.97	6.18
Er	84.1%										1.72	2.40	2.99
Tm	Verhältnis C ₂ O ₄ ²⁻ : REE:											1.40	1.74
Yb	14.6												1.24

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	0.89	0.84	0.87	0.90	0.96	1.10	1.99	1.32	3.66	9.70	20.0	33.6	53.0
Ce		0.94	0.98	1.00	1.07	1.24	2.23	1.49	4.10	10.9	22.4	37.7	59.5
Pr			1.04	1.06	1.14	1.31	2.36	1.57	4.34	11.5	23.7	39.9	63.0
Nd	Ansatz 3			1.02	1.09	1.26	2.27	1.52	4.18	11.1	22.9	38.4	60.7
Sm	NaHCO ₃ -Lösung				1.07	1.23	2.22	1.48	4.08	10.8	22.3	37.5	59.2
Eu	1.009 mmol/g					1.16	2.08	1.38	3.82	10.1	20.9	35.1	55.4
Gd	pH = 7.95						1.80	1.20	3.31	8.78	18.1	30.4	48.0
Tb	Extraktionsparameter:							0.67	1.84	4.88	10.0	16.9	26.7
Dy	RT / 15 min / 3 min								2.76	7.33	15.1	25.4	40.0
Ho	Extraktionseffizienz:									2.65	5.46	9.19	14.5
Er	79.6%										2.06	3.46	5.47
Tm	Verhältnis CO ₃ ²⁻ : REE:											1.68	2.65
Yb	14.0												1.58

Scrubbing durch Salzsäure-Lösungen

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	2.13	3.36	4.52	7.85	8.36	6.27	8.81	10.3	11.0	12.8	16.0	19.0	20.2
Ce		1.57	2.12	3.68	3.92	2.94	4.13	4.82	5.14	5.99	7.48	8.88	9.48
Pr			1.35	2.34	2.49	1.87	2.62	3.06	3.27	3.80	4.75	5.64	6.02
Nd	Ansatz 2			1.74	1.85	1.39	1.95	2.28	2.43	2.83	3.53	4.19	4.47
Sm	pH-Wert:				1.07	0.80	1.12	1.31	1.40	1.63	2.03	2.41	2.58
Eu	1.50					0.75	1.05	1.23	1.31	1.53	1.91	2.27	2.42
Gd	Extraktionsparameter:						1.40	1.64	1.75	2.04	2.55	3.02	3.23
Tb	RT / 10 min / 2 min							1.17	1.25	1.45	1.81	2.15	2.30
Dy	Extraktionseffizienz:								1.07	1.24	1.55	1.84	1.97
Ho	4.32%									1.17	1.46	1.73	1.84
Er											1.25	1.48	1.58
Tm												1.19	1.27
Yb													1.07

8 Anhang

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	2.30	3.93	5.32	11.0	11.7	8.22	12.6	15.6	16.9	22.2	32.0	44.6	51.5
Ce		1.71	2.31	4.76	5.09	3.57	5.47	6.79	7.34	9.64	13.9	19.4	22.4
Pr			1.35	2.79	2.98	2.09	3.20	3.97	4.30	5.64	8.14	11.3	13.1
Nd	Ansatz 3			2.06	2.20	1.54	2.37	2.94	3.18	4.17	6.02	8.37	9.68
Sm	pH-Wert:				1.07	0.75	1.15	1.43	1.54	2.03	2.92	4.07	4.70
Eu	1.35					0.70	1.08	1.33	1.44	1.89	2.73	3.80	4.40
Gd	Extraktionsparameter:						1.53	1.90	2.06	2.70	3.90	5.42	6.27
Tb	RT / 10 min / 2 min							1.24	1.34	1.76	2.54	3.54	4.09
Dy	Extraktionseffizienz:								1.08	1.42	2.05	2.85	3.30
Ho	10.1%									1.31	1.89	2.64	3.05
Er											1.44	2.01	2.32
Tm												1.39	1.61
Yb													1.16

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	2.47	4.34	5.81	12.7	14.0	9.54	15.4	19.1	21.5	27.8	40.3	58.0	68.1
Ce		1.76	2.36	5.13	5.66	3.87	6.25	7.73	8.73	11.3	16.3	23.5	27.6
Pr			1.34	2.92	3.22	2.20	3.55	4.39	4.96	6.41	9.28	13.4	15.7
Nd	Ansatz 4			2.18	2.40	1.64	2.65	3.28	3.70	4.78	6.93	9.97	11.7
Sm	pH-Wert:				1.10	0.75	1.22	1.51	1.70	2.20	3.18	4.58	5.38
Eu	1.20					0.68	1.10	1.36	1.54	1.99	2.88	4.15	4.88
Gd	Extraktionsparameter:						1.62	2.00	2.26	2.91	4.22	6.08	7.14
Tb	RT / 10 min / 2 min							1.24	1.40	1.80	2.61	3.76	4.42
Dy	Extraktionseffizienz:								1.13	1.46	2.11	3.04	3.57
Ho	14.5%									1.29	1.87	2.69	3.16
Er											1.45	2.08	2.45
Tm												1.44	1.69
Yb													1.17

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	4.66	9.01	12.1	27.7	31.2	21.5	34.7	41.9	49.0	63.2	91.5	133	157
Ce		1.93	2.60	5.95	6.69	4.62	7.44	8.99	10.5	13.6	19.6	28.6	33.7
Pr			1.35	3.08	3.46	2.39	3.85	4.65	5.44	7.01	10.2	14.8	17.4
Nd	Ansatz 5			2.29	2.57	1.78	2.86	3.46	4.04	5.21	7.55	11.0	13.0
Sm	pH-Wert:				1.12	0.78	1.25	1.51	1.77	2.28	3.30	4.80	5.67
Eu	1.05					0.69	1.11	1.34	1.57	2.03	2.94	4.27	5.04
Gd	Extraktionsparameter:						1.61	1.94	2.28	2.93	4.25	6.18	7.29
Tb	RT / 10 min / 2 min							1.21	1.41	1.82	2.64	3.84	4.53
Dy	Extraktionseffizienz:								1.17	1.51	2.18	3.18	3.75
Ho	18.6%									1.29	1.87	2.72	3.20
Er											1.45	2.11	2.49
Tm												1.45	1.72
Yb													1.18

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	6.94	16.1	20.9	46.3	51.9	36.7	57.3	66.4	79.2	104	149	220	256
Ce		2.32	3.02	6.67	7.47	5.28	8.26	9.56	11.4	15.0	21.5	31.7	36.8
Pr			1.30	2.88	3.22	2.28	3.56	4.13	4.92	6.46	9.3	13.7	15.9
Nd	Ansatz 6			2.21	2.48	1.75	2.74	3.17	3.78	4.96	7.11	10.5	12.2
Sm	pH-Wert:				1.12	0.79	1.24	1.43	1.71	2.25	3.22	4.75	5.52
Eu	0.90					0.71	1.10	1.28	1.53	2.00	2.87	4.24	4.93
Gd	Extraktionsparameter:						1.56	1.81	2.16	2.83	4.06	6.00	6.97
Tb	RT / 10 min / 2 min							1.16	1.38	1.81	2.60	3.84	4.46
Dy	Extraktionseffizienz:								1.19	1.57	2.24	3.32	3.85
Ho	22.4%									1.31	1.88	2.78	3.23
Er											1.43	2.12	2.46
Tm												1.48	1.72
Yb	Der La-Wert wurde auf 95% festgelegt, da die Massenbilanz über 100% liegt.												1.16

Extraktion von Seltenerdmetallen in Gegenwart anderer Metalle

* Zur Berechnung der β -Werte von Eisen wurde der Eisengehalt der organischen Phase über die Massenbilanz aus dem Eisengehalt der wässrigen Phase berechnet.

REE	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Al	Fe*	Co	Ni	Cu	Zn
La	0.98	0.91	0.98	0.98	1.01	0.95	0.94	0.88	0.94	0.96	0.96	0.92	0.97	0.00	7.04	0.00	0.06	0.00	0.00
Ce		0.94	1.00	1.00	1.04	0.98	0.97	0.90	0.97	0.99	0.98	0.94	0.99	0.00	7.04	0.00	0.06	0.00	0.00
Pr			1.07	1.07	1.11	1.04	1.03	0.96	1.03	1.05	1.05	1.00	1.06	0.00	7.04	0.00	0.07	0.00	0.00
Nd				1.01	1.04	0.98	0.97	0.90	0.97	0.99	0.99	0.94	1.00	0.00	7.04	0.00	0.06	0.00	0.00
Sm					1.03	0.97	0.96	0.89	0.96	0.98	0.98	0.93	0.99	0.00	7.04	0.00	0.06	0.00	0.00
Eu						0.94	0.93	0.87	0.93	0.95	0.95	0.91	0.96	0.00	7.04	0.00	0.06	0.00	0.00
Gd							0.99	0.92	0.99	1.01	1.01	0.96	1.02	0.00	7.04	0.00	0.06	0.00	0.00
Tb								0.93	1.00	1.02	1.02	0.97	1.03	0.00	7.04	0.00	0.06	0.00	0.00
Dy									1.08	1.10	1.10	1.04	1.11	0.00	7.04	0.00	0.07	0.00	0.00
Ho										1.02	1.02	0.97	1.03	0.00	7.04	0.00	0.06	0.00	0.00
Er											1.00	0.95	1.01	0.00	7.04	0.00	0.06	0.00	0.00
Tm												0.95	1.01	0.00	7.04	0.00	0.06	0.00	0.00
Yb													1.06	0.00	7.04	0.00	0.06	0.00	0.00
Lu														0.00	7.04	0.00	0.06	0.00	0.00
Al															0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe																0.00	0.02	0.00	0.00
Co																	0.00	0.00	0.00
Ni																		0.00	0.00
Cu																			0.00

8.2 Separationsdiagramme

In den folgenden Abschnitten werden, wenn nicht anders angegeben, die prozentualen REE-Anteile beider Phasen nach der Extraktion angegeben. Die REE-Anteile wurden nicht auf 100%, sondern auf den REE-Gehalt der wässrigen Phase vor der Extraktion (REE_i) normiert. Aus diesem Grund können die Prozentangaben von 100% abweichen. Die Abweichung von 100% ist ein Maß für die Messgenauigkeit der ICP-MS-Analytik und zeigt Fehler an, die bei der Anfertigung der Verdünnungsreihe gemacht wurden. Die aus den REE-Anteilen errechneten D -Werte jedes REE sowie die β -Werte in den Separationsfaktortabellen in Abschnitt 8.1 bleiben davon unbeeinflusst, da der D -Wert eines REE dem Verhältnis der REE-Anteile beider Phasen entspricht und daher unabhängig von der Normierung ist.

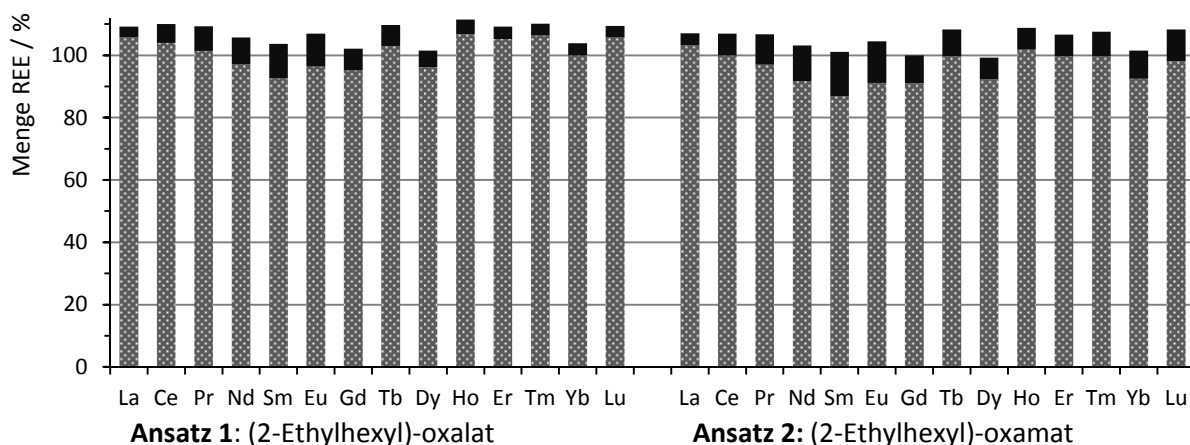
Unter jedem Diagramm ist die Ansatznummer angegeben, unter der dieser Ansatz unter der gleichen Überschrift in den Abschnitten 7.8 bis 7.11 tabellarisch zusammengefasst ist. Es werden nur Separationsdiagramme von Extraktionen angegeben, bei denen die REE-Menge der organischen Phase per ICP-MS-Analyse bestimmt wurde.

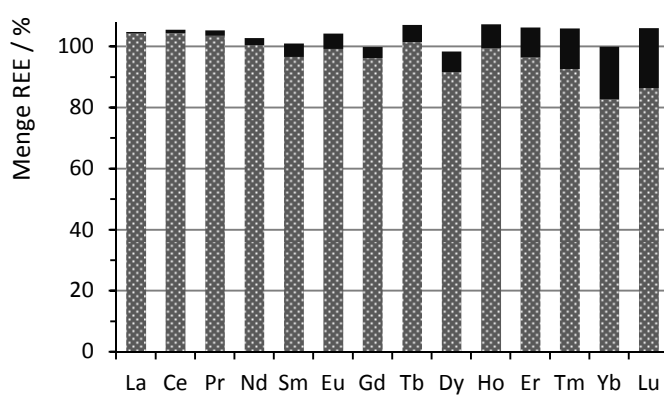
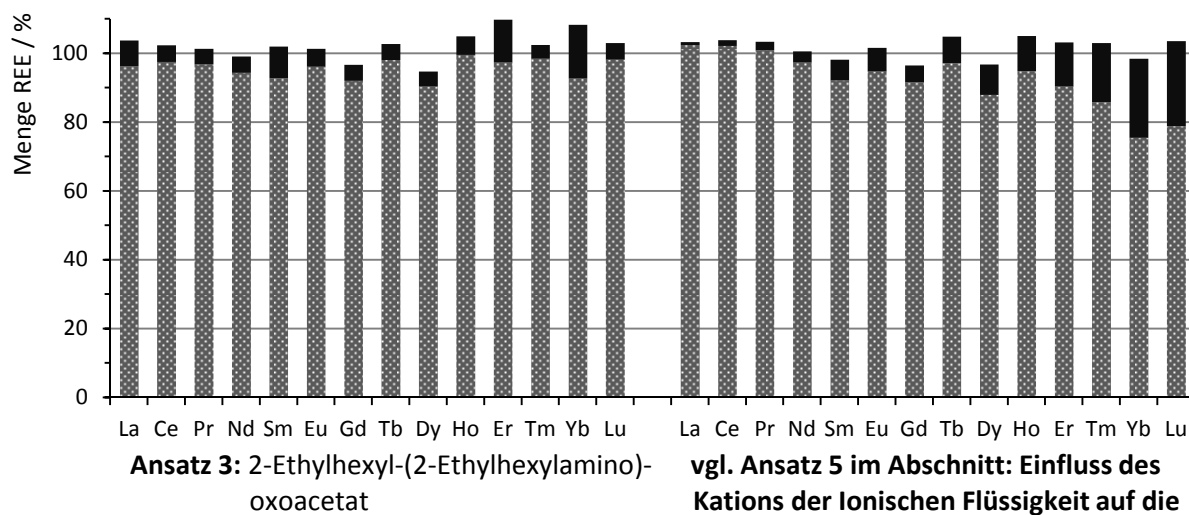
Legende:

REE-Anteil der wässrigen Phase: 

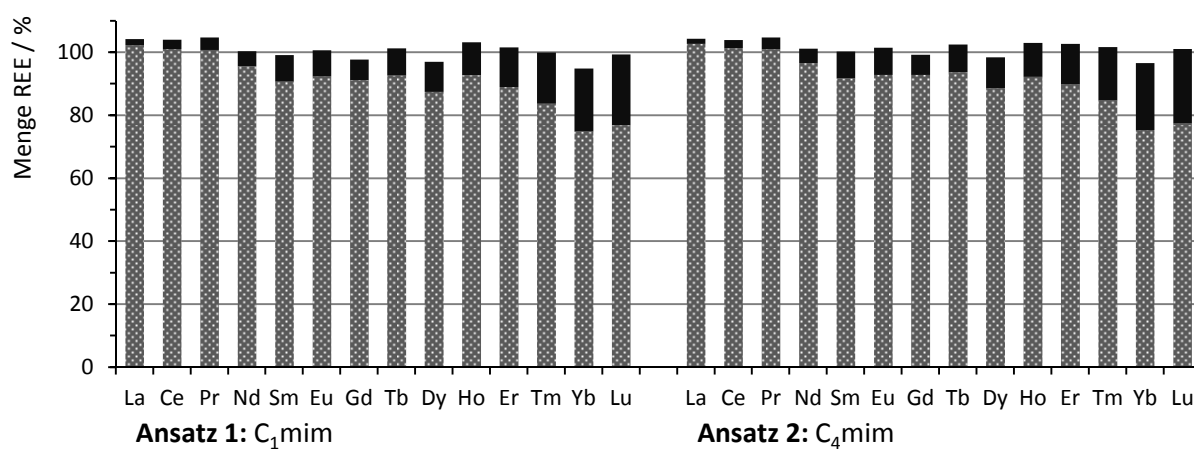
REE-Anteil der organischen Phase: 

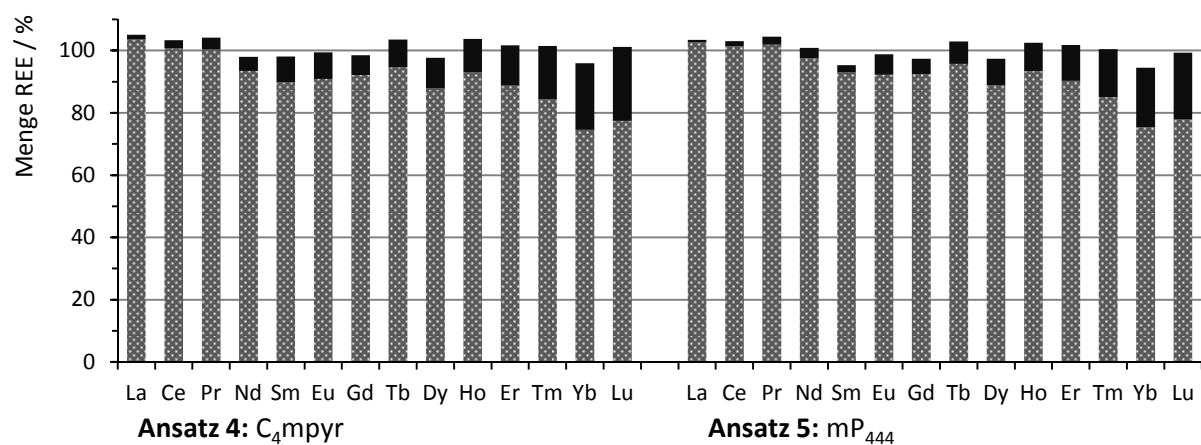
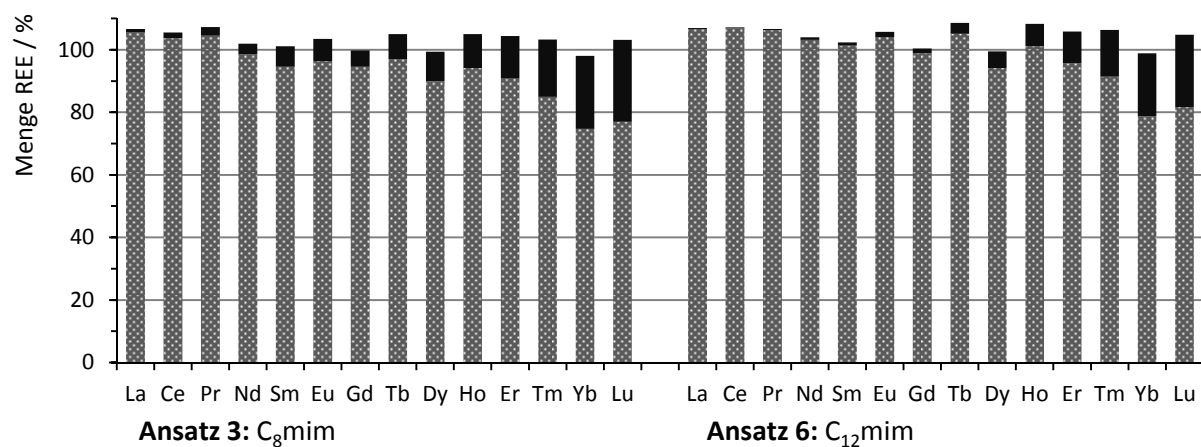
Einfluss des Anions der Ionischen Flüssigkeit auf die Extraktion



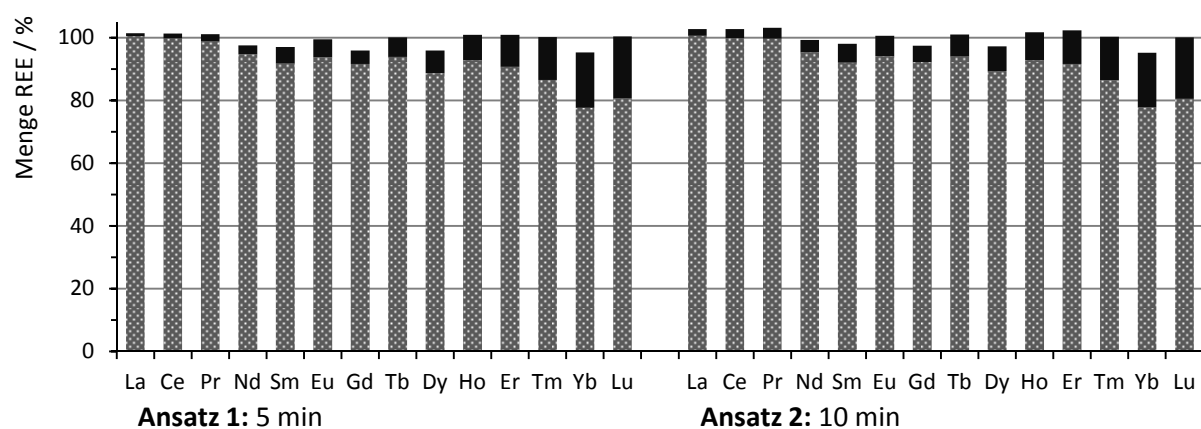


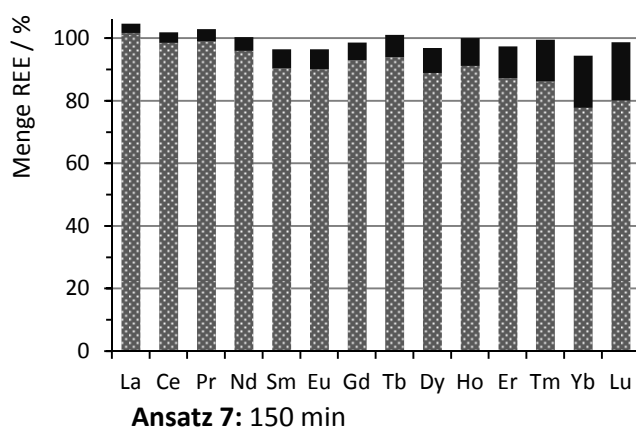
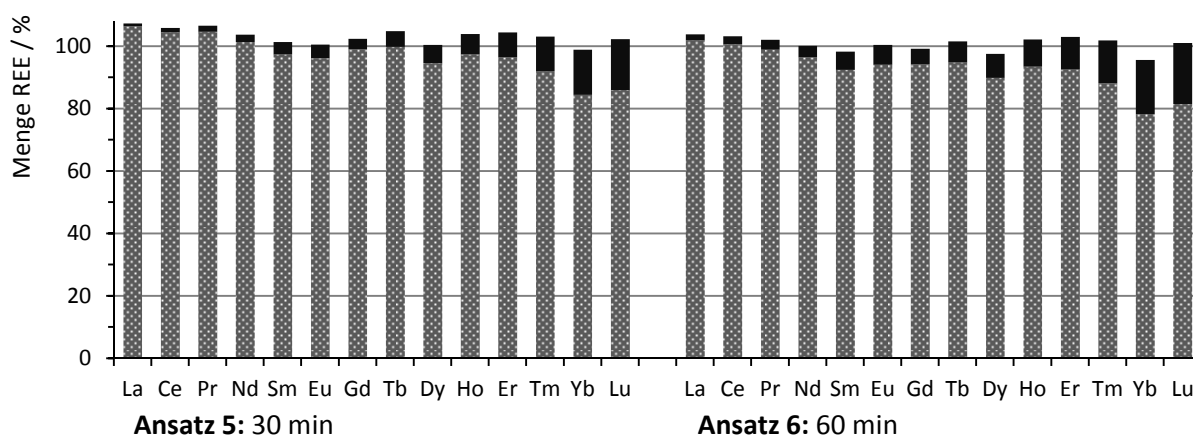
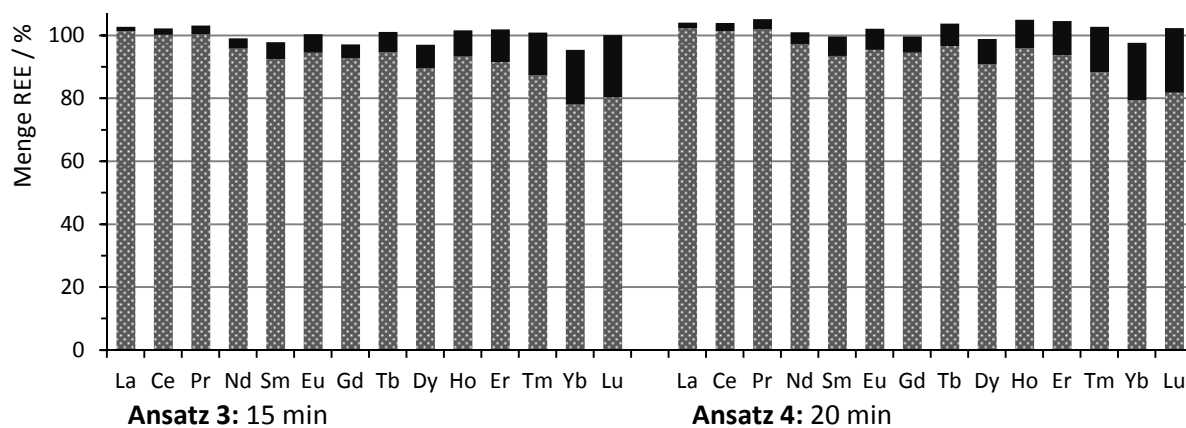
Einfluss des Kations der Ionischen Flüssigkeit auf die Extraktion



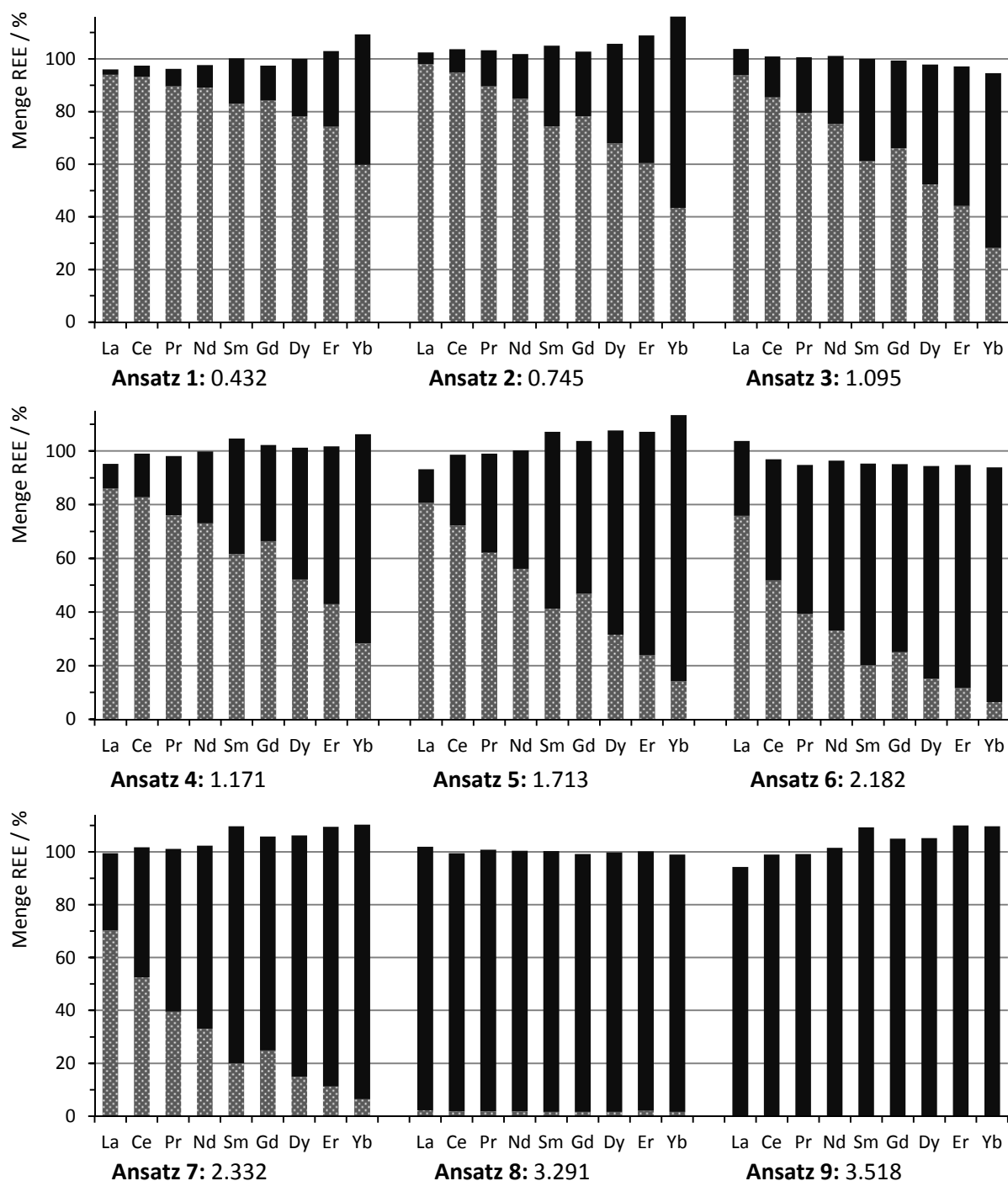


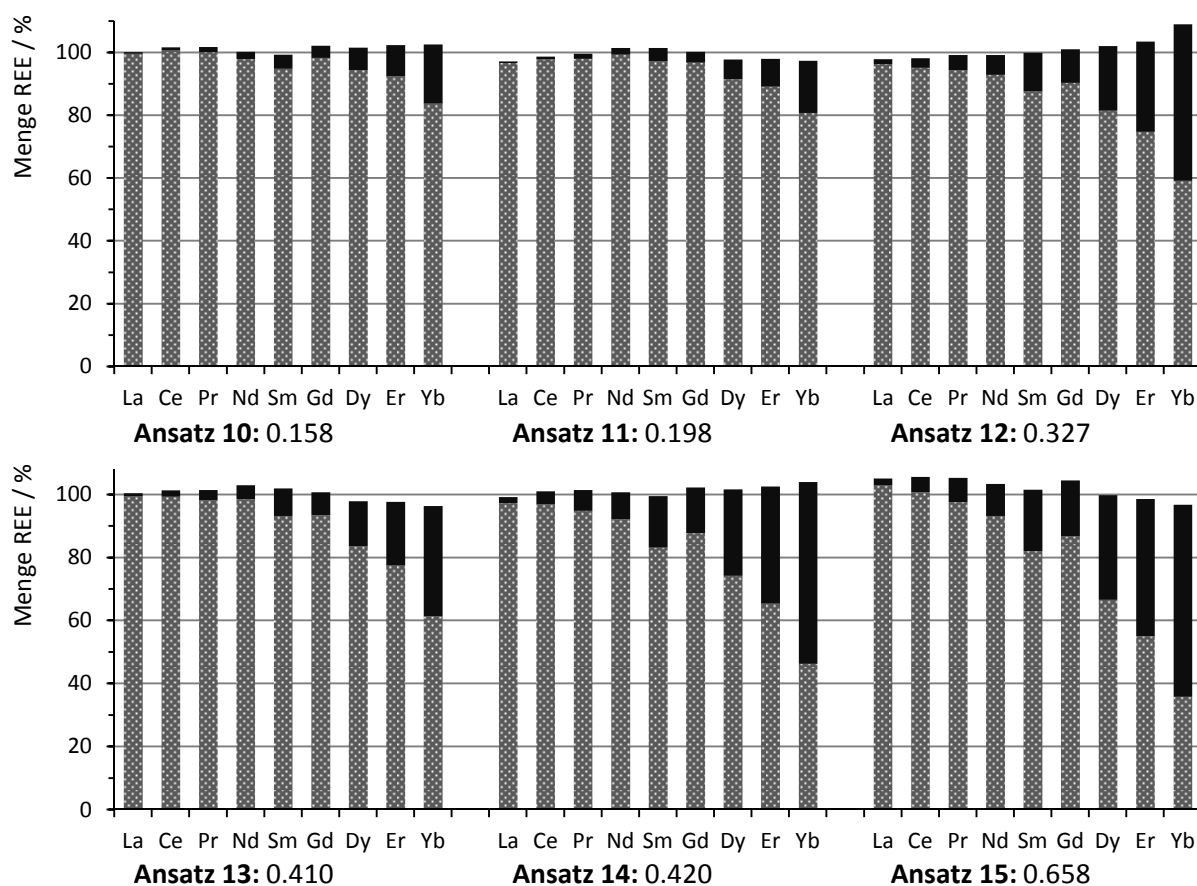
Einfluss der Extraktionsdauer auf die Selektivität



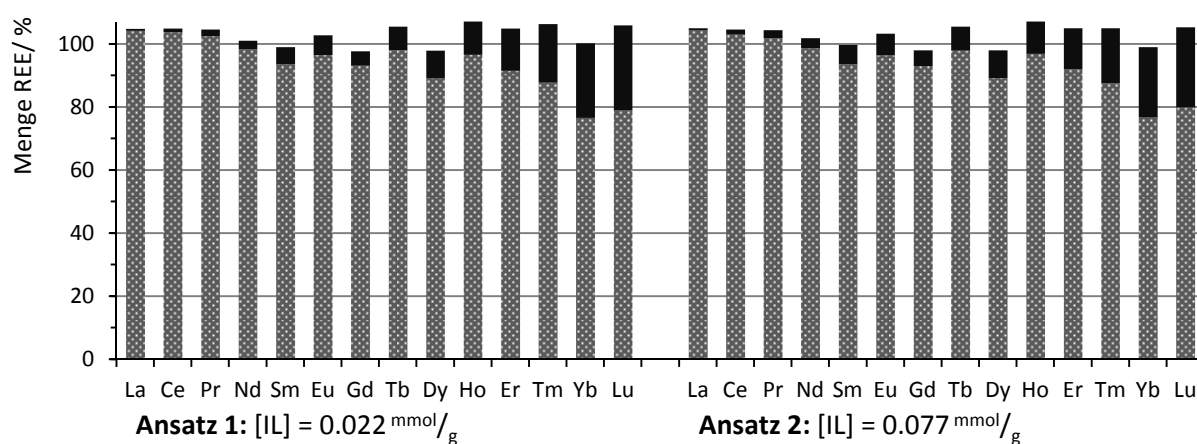


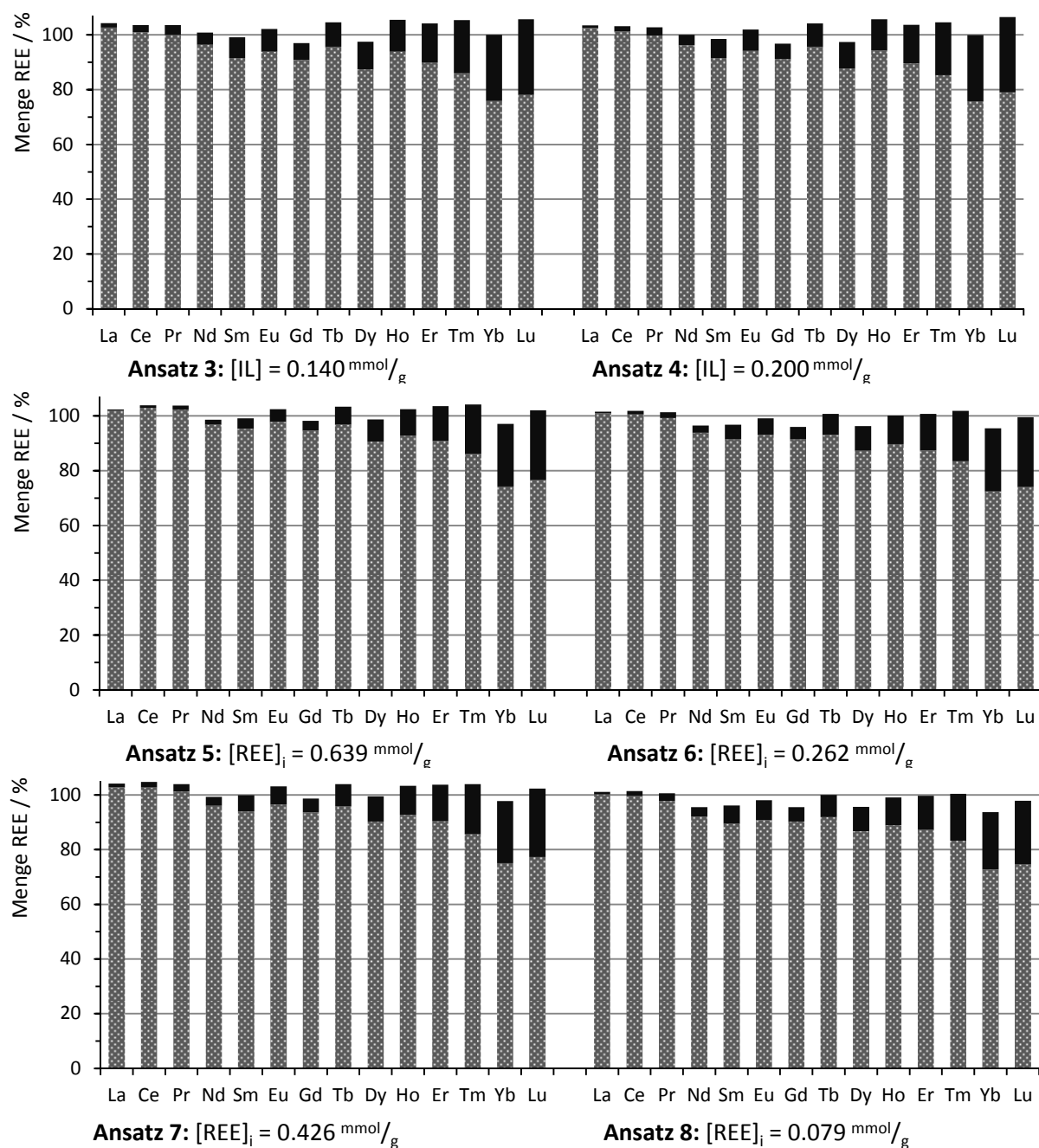
Einfluss des molaren Verhältnisses von Ionischer Flüssigkeit zu Seltenerdmetall auf die Extraktion



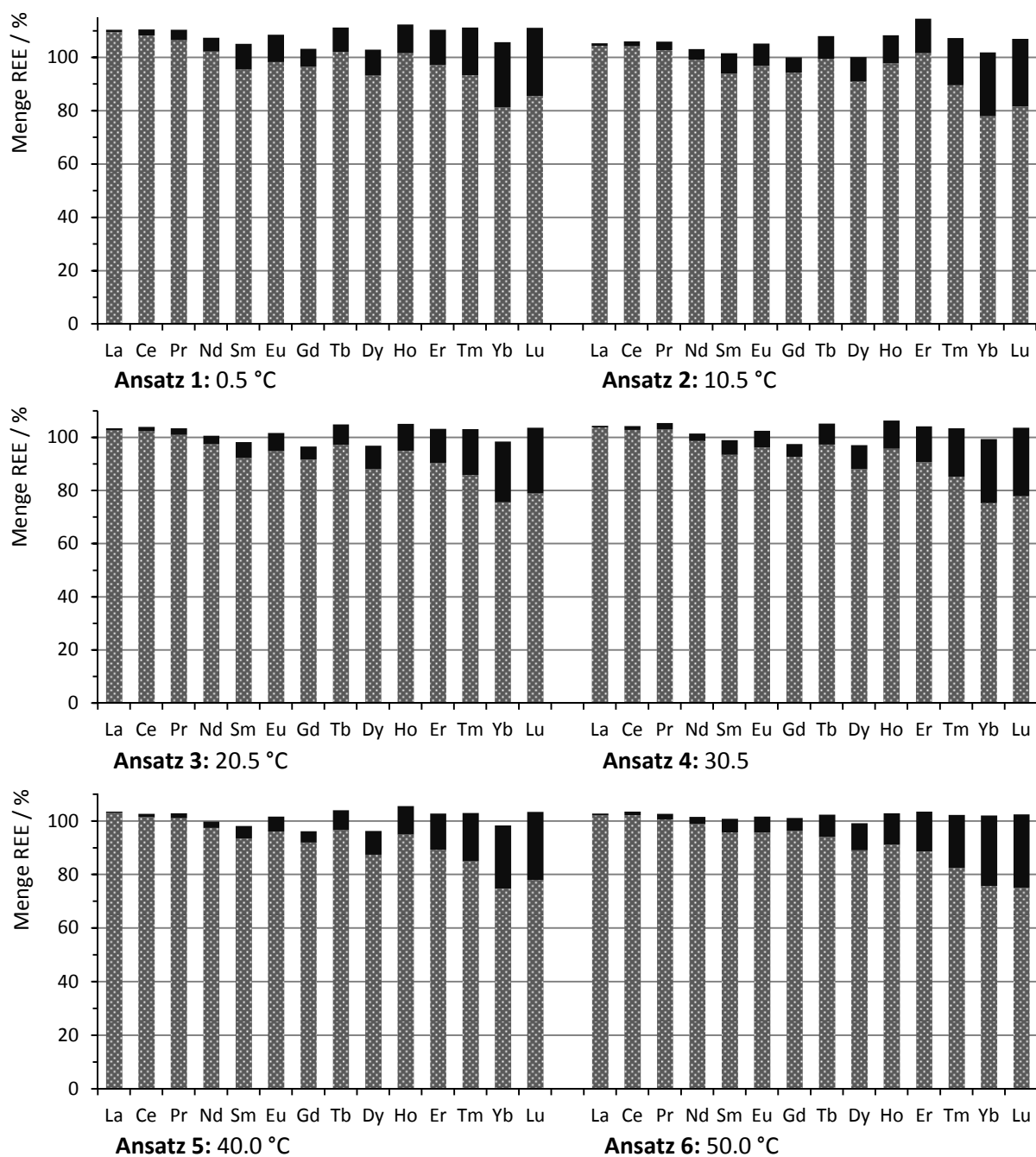


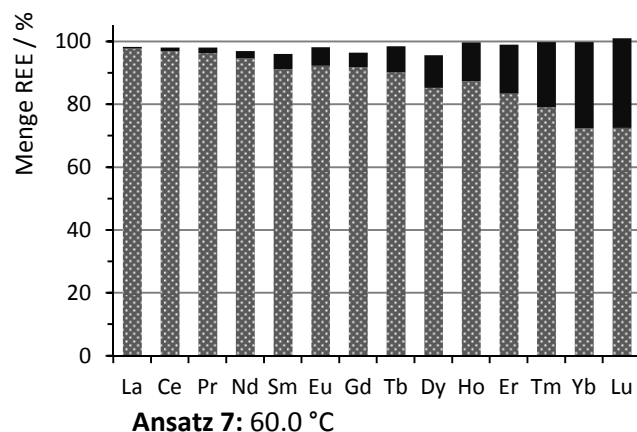
Einfluss der Konzentration beider Phasen auf die Selektivität



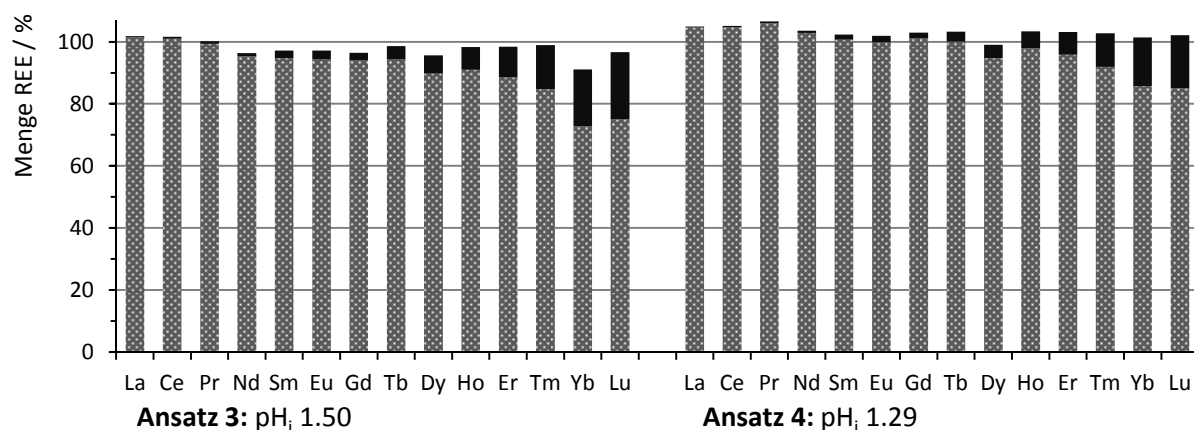
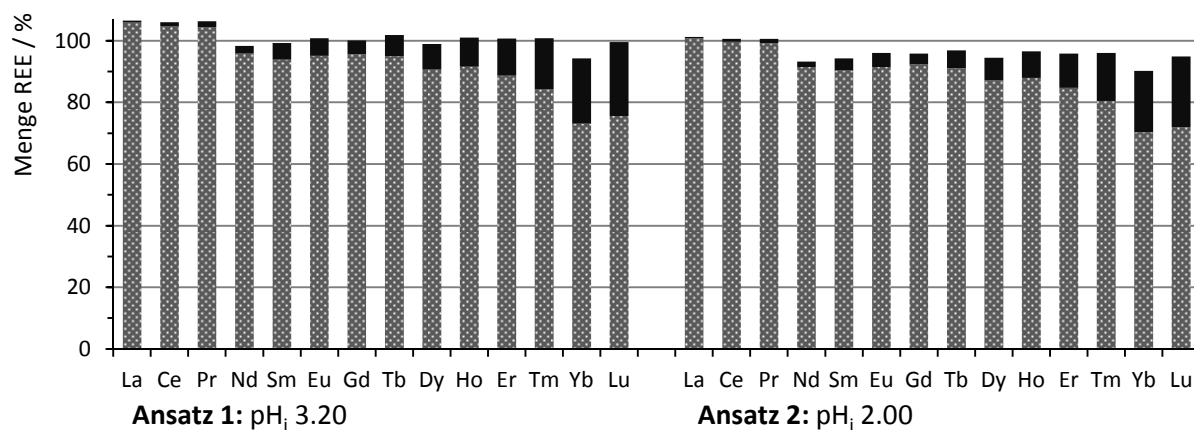


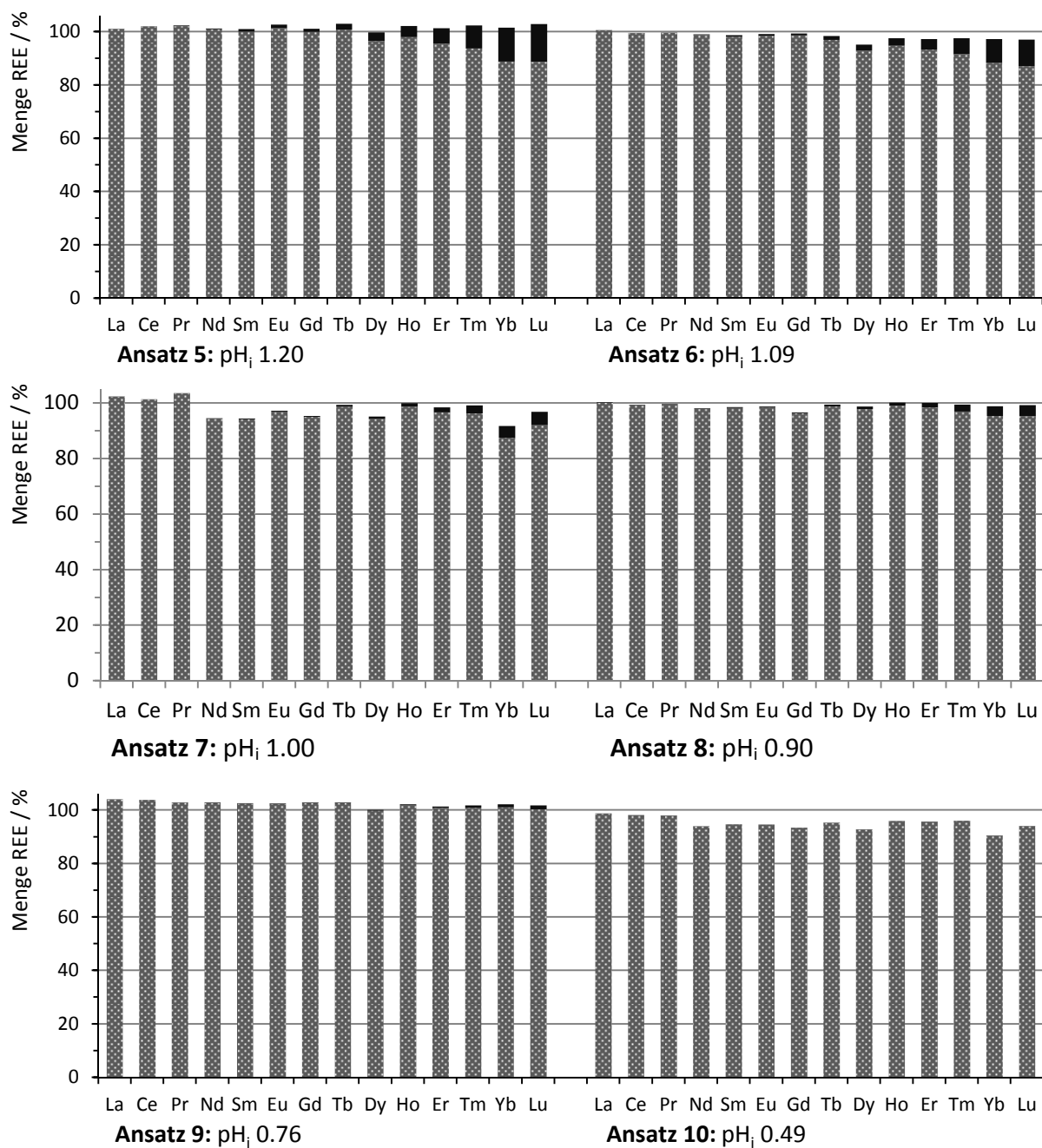
Einfluss der Temperatur auf die Selektivität



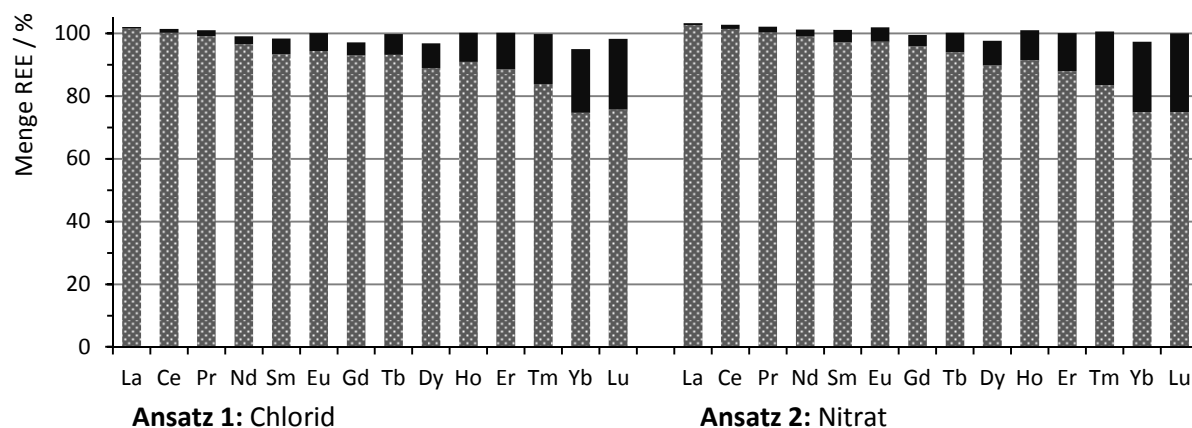


Einfluss des initialen pH-Wertes der Seltenerdmetall-Lösung auf die Extraktion



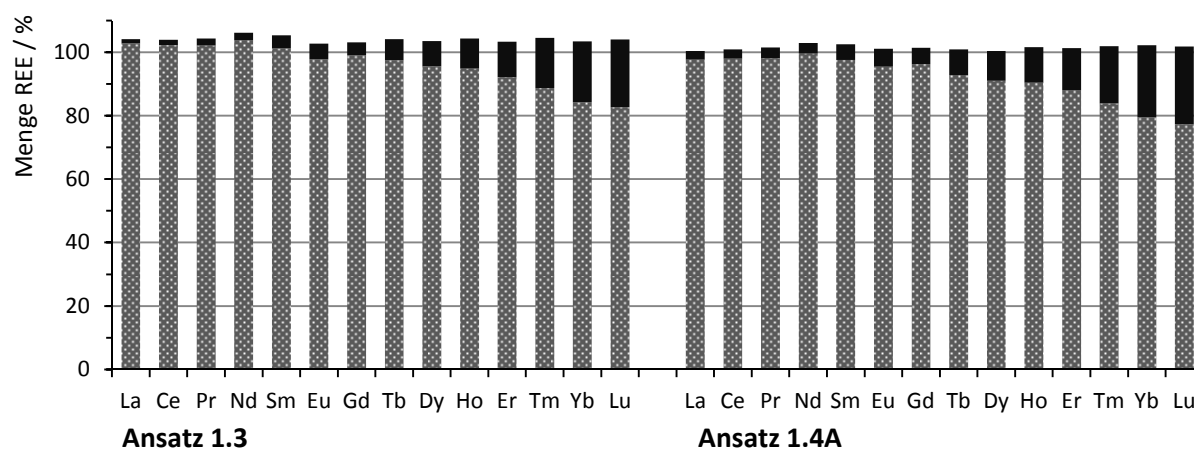
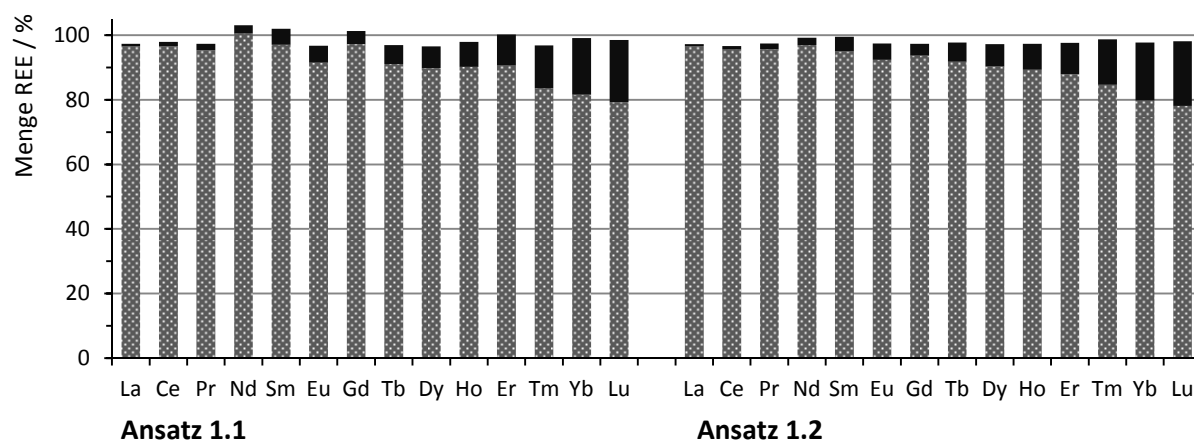


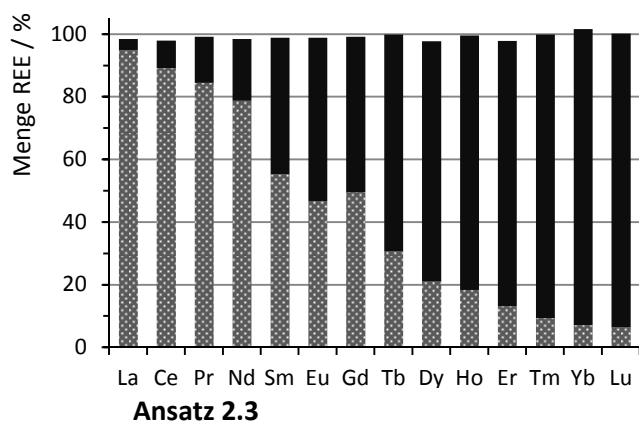
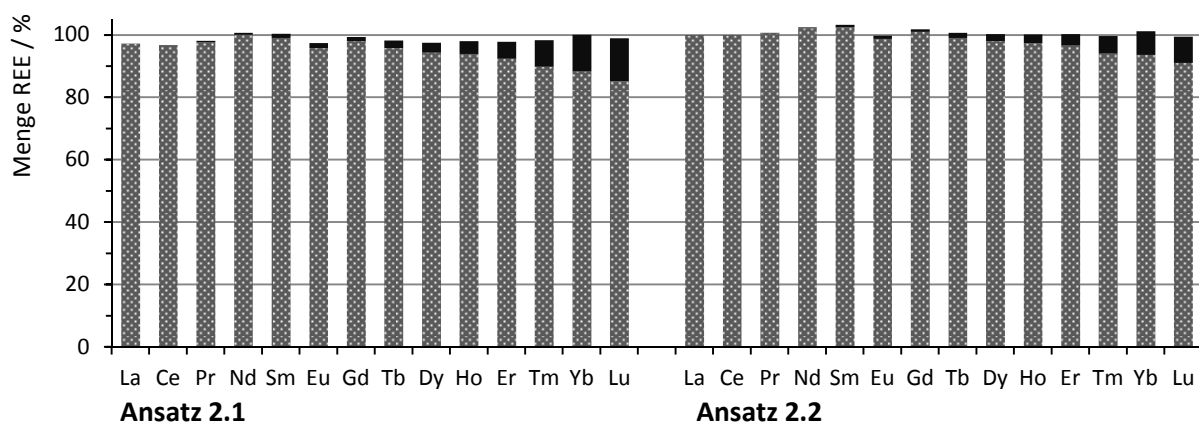
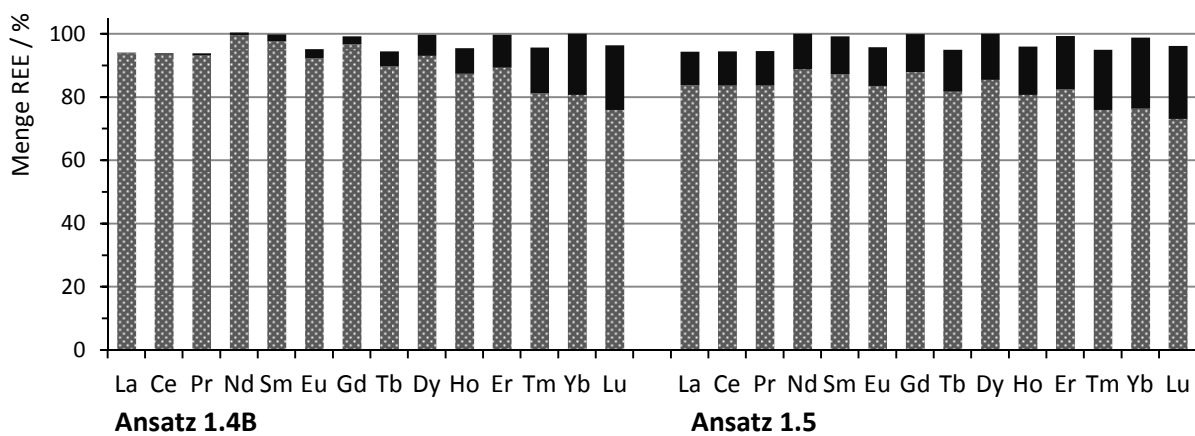
Einfluss des Seltenerdmetall-Gegenions auf die Extraktion



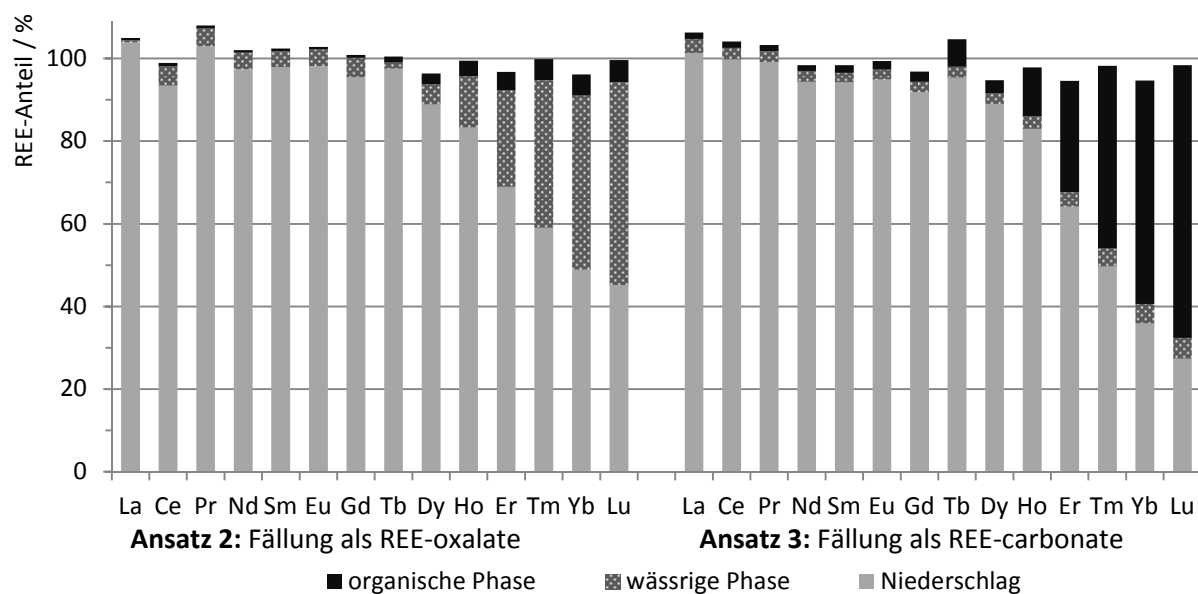
Synergieeffekt durch Optimierung der Extraktionsparameter

Die Extraktionsparameter jedes Ansatzes dieses Kapitels sind in Abschnitt 7.9.6 unter der gleichen Überschrift umfassend zusammengestellt. Auf Grund der Komplexität dieser Extraktionsreihen sind keine näheren Angaben unter den Separationsdiagrammen angegeben. Eine Zusammenfassung der Parameter ist Tabelle 4-14 und Tabelle 4-15 zu entnehmen.

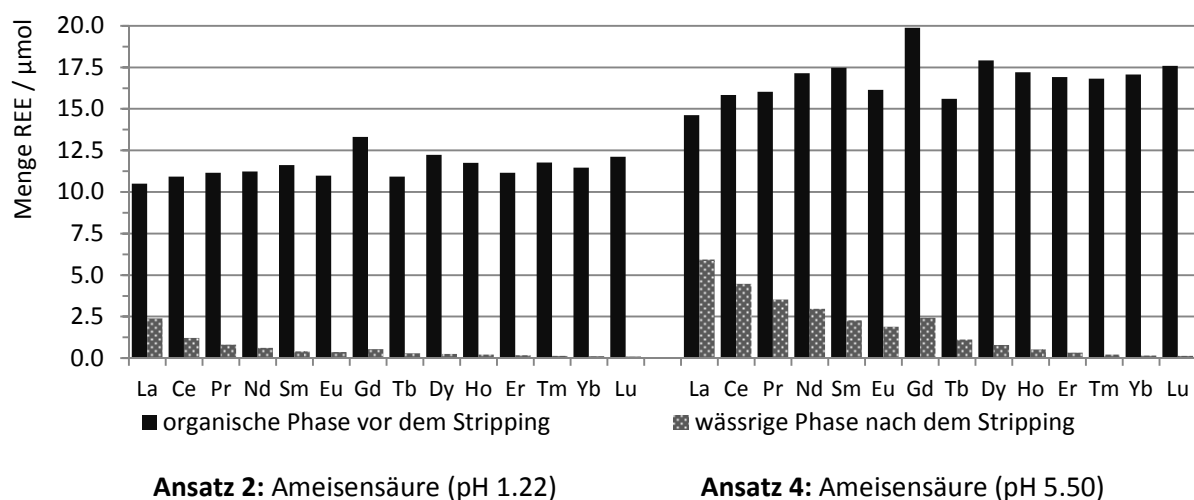


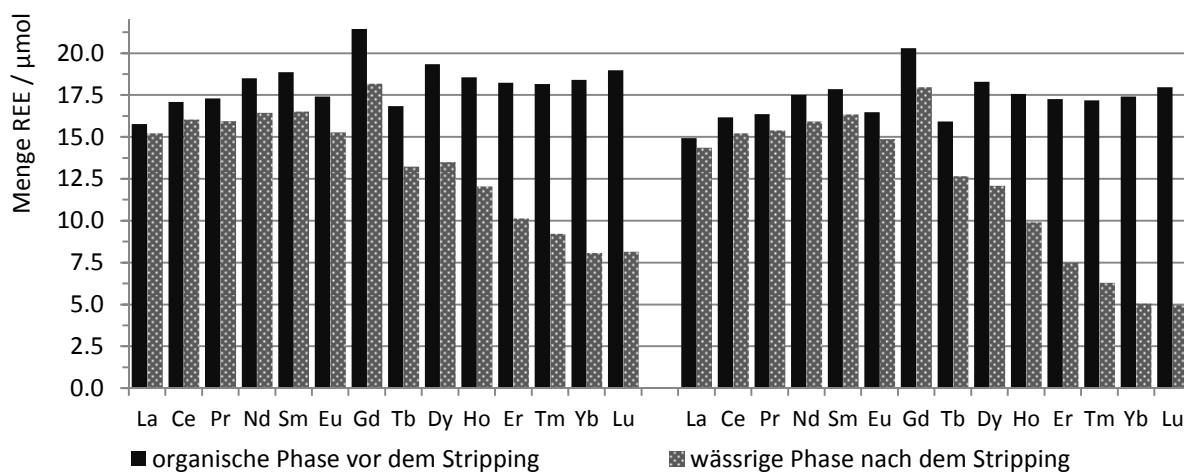
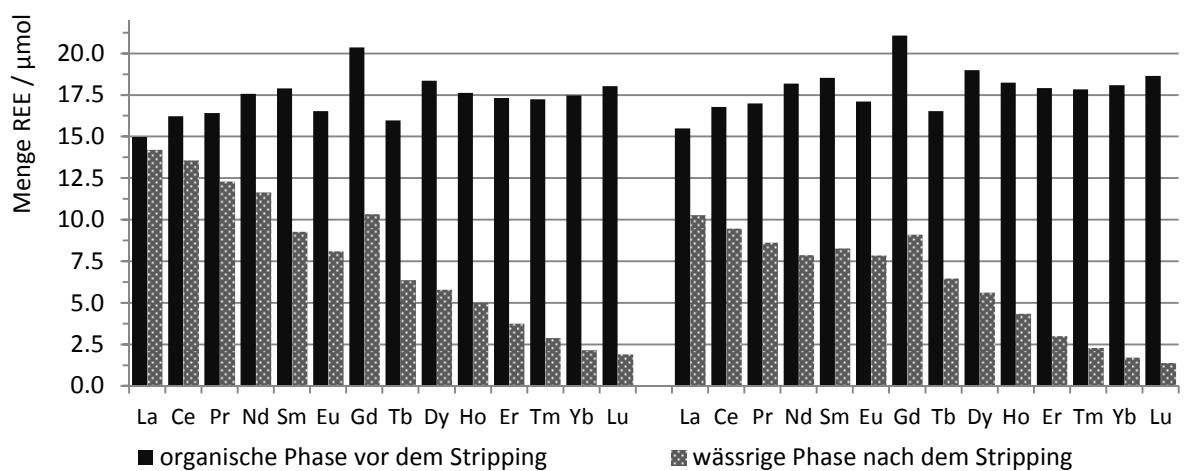
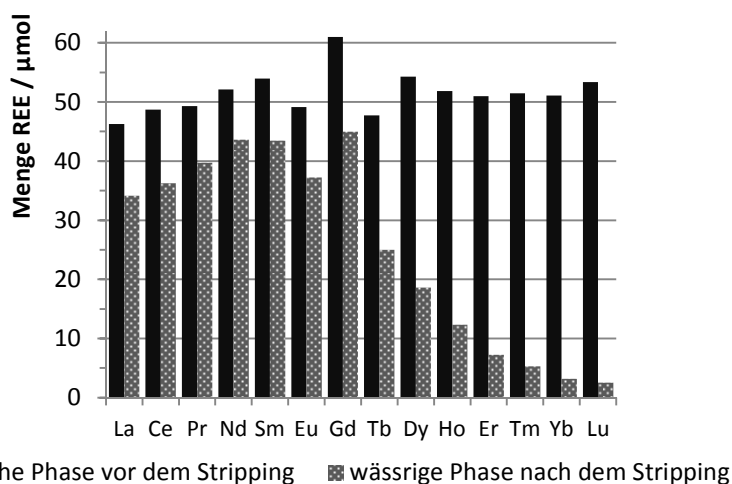


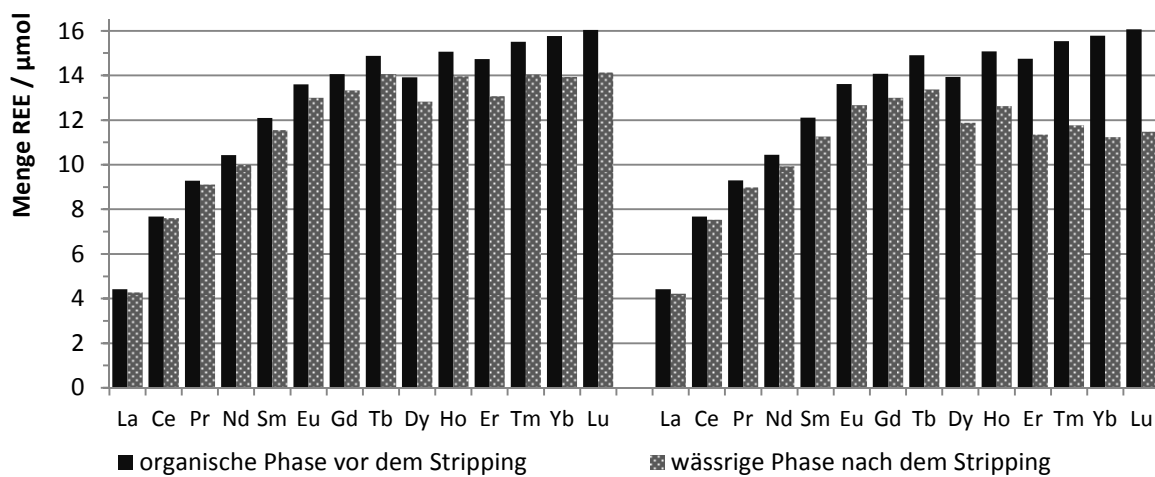
Fällung von Seltenerdmetallen als Carbonate und Oxamate



Stripping durch unterschiedliche Reagenzien



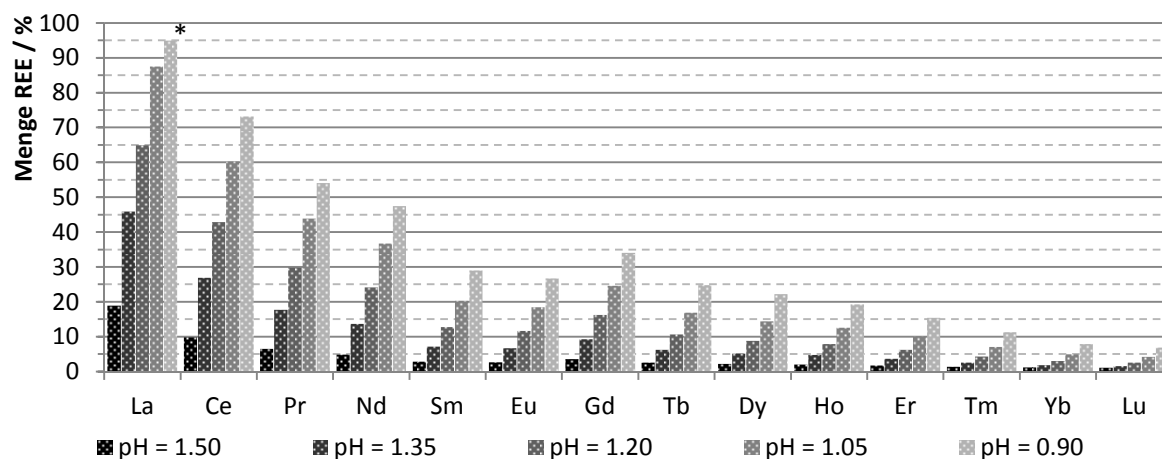
**Ansatz 5:** Citronensäure (pH 0.93)**Ansatz 6:** Citronensäure (pH 3.25)**Ansatz 7:** Malonsäure (pH 0.71)**Ansatz 8:** Malonsäure (pH 3.63)**Ansatz 10:** $\text{K}_2\text{-EDTA}$



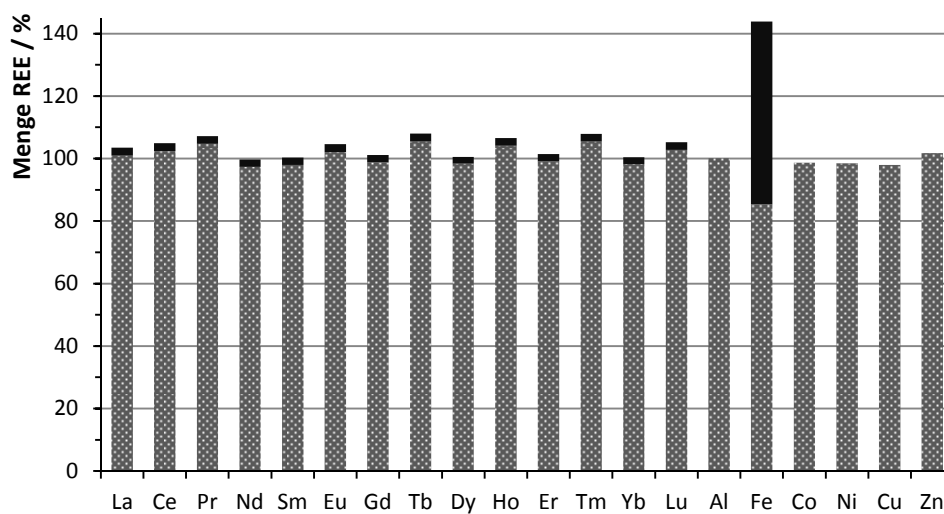
Ansatz 12: K_2 -EDTA und
(2-Ethylhexyl)-imidazol

Ansatz 13: Citronensäure und
(2-Ethylhexyl)-imidazol

Scrubbing durch Salzsäure-Lösungen

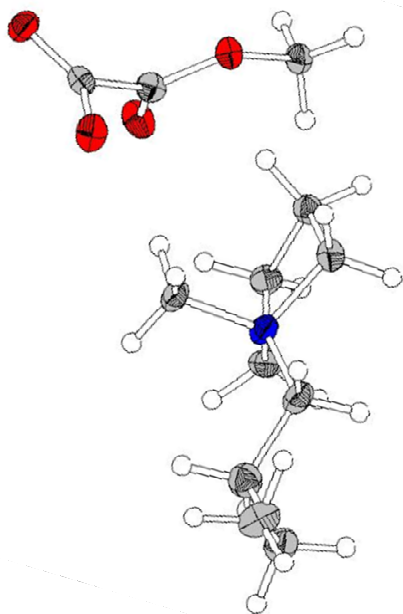


Extraktion von Seltenerdmetallen in Gegenwart anderer Metalle

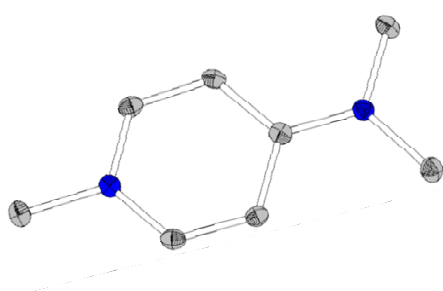
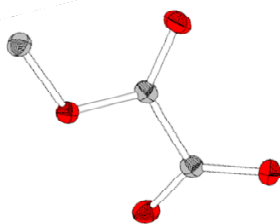


8.3 Kristallographischer Anhang

Butylmethylpyrrolidinium-methyl-oxalat



Bestimmung der Zelle	14381 Reflexe von 1.7 bis 18.2°
Summenformel	C ₁₂ H ₂₃ NO ₄
Molekulargewicht	245.31 g/mol
berechnete Dichte	1.245 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.092 mm ⁻¹
F(000)	1072
Diffraktometertyp	STOE IPDS 2
Wellenlänge	0.71073 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl der Reflexe	23768
unabhängige Reflexe	2899 [R(int) = 0.0576]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0 %
beobachtete Reflexe	1949 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	2899
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max./min. Transmission	1.1559 und 0.8093
Max./min. Restelektronendichte	0.588 und -0.208 e/Å ⁻³
Strukturlösung	Direkte Methode
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SUPERFLIP
	SHELXL-97
	Ortep-3 for Windows
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos
Kristallgröße	0.28 x 0.21 x 0.14 mm ³
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P n a 21 Z = 8
Zellkonstante	a = 24.2200(9) Å α = 90° b = 8.0919(3) Å β = 90° c = 13.3522(7) Å γ = 90°
Volumen	2616.84(19) Å ³
Daten / restraints / Parameter	2899 / 8 / 314
Gütefaktor (GooF)	0.903
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1302
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0499

***N,N,N'-Trimethylaminopyridinium-methyl-oxalat*^[41]**

Habitus, Farbe	nadelförmig, gelblich	Bestimmung der Zelle	Reflexe von 2.25 bis 26.72°
Kristallgröße	0.45 x 0.24 x 0.18 mm ³	Summenformel	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O ₄
Kristallsystem	monoklin	Molekulargewicht	240.26 g/mol
Raumgruppe	P 21/n	berechnete Dichte	1.380 Mg/m ³
Zellkonstante	a = 6.9690(5) Å b = 13.9741(8) Å c = 11.9230(9) Å	Absorptionskoeffizient	0.106 mm ⁻¹
Volumen	1156.26(14) Å ³	F(000)	512
		Diffraktometertyp	STOE IPDS 2
		Wellenlänge	0.71073 Å
		Temperatur	100(2) K
		Anzahl der Reflexe	5667
		unabhängige Reflexe	2425 [R(int) = 0.0443]
		Vollständigkeit bis 25.00°	99.3 %
		beobachtete Reflexe	1487 [I > 2(I)]
		Absorptionskorrektur	Multiscan(Platon)
		Max./min. Transmission	1.1339 und 0.8381
		Max./min. Restelektronendichte	0.190 und -0.165 e/Å ⁻³
		Strukturlösung	Direkte Methode
		Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
		Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
		verwendete Programme	SIR2004 SHELXL-97 Ortep-3 for Windows
		Daten / restraints / Parameter	2425 / 0 / 159
		Gütefaktor (Goof)	0.775
		R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0684
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0327

8.4 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Typische Kationen und Anionen der gängigsten ILs.	2
Abbildung 1-2: Syntheserouten für eine Vielzahl unterschiedlichster ILs.	4
Abbildung 1-3: Basische Kationenvorläufer in der halogenidfreien Synthese von ILs.	5
Abbildung 1-4: Halogenidfreie Synthese von 1,3-Dialkylimidazolium basierten ILs mit N-heterocyclischen Carbenen als hochreine Kationenpräkursoren. ^[34]	6
Abbildung 1-5: Verwendung von <i>N,N'</i> -Ketendiäcetalen und Phosphoryliden zur halogenidfreien Synthese von ILs. ^[35]	6
Abbildung 1-6: „Methylcarbonatroute“ zur Synthese halogenidfreier ILs. HOAc: Essigsäure, HTFA: Trifluoressigsäure, HNTf ₂ : Bis(trifluormethansulfonyl)imid.	7
Abbildung 1-7 links: Quaternisierung von Trimethylamin durch Carbonsäuremethylester; rechts: Temperaturabhängiges Gleichgewicht der Quaternisierung von Dimethylaminosäuren. ^[42]	7
Abbildung 1-8: Selektive Methylierung von 1 <i>H</i> -Indol durch DMO. ^[44]	8
Abbildung 1-9: Konkurrenzexperiment zur Klärung des Reaktionsmechanismus der Methylierung durch DMO. ^[45]	8
Abbildung 1-10: Synthese Methyl-oxalat basierter ILs ausgehend von DMO. ^[41]	9
Abbildung 1-11: Kristallstruktur von mDMP-methyl-oxalat. Als gestrichelte Linien wurden Wasserstoffbrücken bis zu einer Länge von 3.2 Å eingezeichnet. ^[41]	9
Abbildung 1-12: Umesterung von Dialkyl-oxalaten zu unsymmetrisch substituierten Dialkyl- oxalaten. ^[51,53]	10
Abbildung 1-13: Aminolyse von Dialkyloxalaten durch Dialkylharnstoffe. ^[54]	10
Abbildung 1-14: Hypothetischer Reaktionsmechanismus der Aminolyse von Dialkyloxalaten. ^[54]	10
Abbildung 1-15: Oxidative Cross-Kupplung von Aminen und Alkoholen zu Oxamaten. ^[55]	11
Abbildung 1-16: Vorgeschlagerener Katalysezyklus der oxidativen Kupplung von Aminen und Alkoholen. ^[55] Die beiden Liganden des Pd ^{II} -Katalysators wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen.	11
Abbildung 1-17: Synthese von Alkylmethyl-oxalaten, -oxamaten und Dialkylmethyl-oxamaten ausgehend von Oxalylchlorid.	12
Abbildung 1-18: Verwendete Farbstoffe in der Solvatochromie. ^[63]	13
Abbildung 1-19: Mögliche Immobilisierungen von ILs auf einer Glasfasermatrix. ^[79]	15
Abbildung 2-1: Durchschnittliche Häufigkeit der REE in der Erdkruste. ^[87]	17
Abbildung 2-2: Quantenmechanische Berechnung der Radialverteilung der Orbitale von Sm ³⁺ und Pu ³⁺ . ^[100]	19
Abbildung 2-3: Ionenradien der REE ³⁺ -Ionen unterschiedlicher Koordinationszahlen. ^[104]	21
Abbildung 2-4: Relative Abnahme der Radien mit zunehmender Ordnungszahl im Vergleich zu La. ^[101]	22
Abbildung 2-5 oben: Schematischer Aufbau einer Mischbatterie; unten: Verschaltung der Mischbatterien in der Gegenstrom-Extraktion.	25
Abbildung 2-6: Mechanismen der heterogenen 2-Phasen-Extraktion. Blau: Komponenten in der wässrigen Phase, rot: Komponenten in der organischen Phase; im Gleichgewicht links ist der Zustand vor und rechts nach der Extraktion gezeigt.	26
Abbildung 2-7 links: Auswirkung der Selektivität eines Extraktors auf die <i>D</i> -Werte aller REE, rechts: Einfluss unterschiedlicher Effizienzen auf die einzelnen <i>D</i> -Werte, Auftragung der linearen Zunahme der Effizienz hin zu HREE von 90 auf 99.9% (gelbe Punkte) und von 0.1 auf 10% (grüne Rauten).	30
Abbildung 2-8: Schematischer Aufbau eines ICP-MS-Spektrometers.	32

Abbildung 2-9: Detektionslimit des ELAN 6000/6100 Quadrupole ICP-MS (Courtesy of PerkinElmer, Inc.). ^[126]	33
Abbildung 2-10: Prominente Vertreter nichtionischer Extraktoren zur Separation von REE. ^[90,130-135]	34
Abbildung 2-11 links: Auftragung der log <i>D</i> -Werte unterschiedlicher TBP-Konzentrationen ([HNO ₃]: 15.6 M; ^[130] rechts: Abhängigkeit der <i>D</i> -Werte vom pH-Wert der wässrigen Phase. ^[139]	34
Abbildung 2-12: Logarithmische Auftragung der <i>D</i> -Werte von TODGA in <i>iso</i> -Octan mit einem Verhältnis von Extraktor zu REE von 500, [HNO ₃]: 50 mM. ^[134]	35
Abbildung 2-13: Abhängigkeit der Extraktionseffizienz von TODGA von der HNO ₃ -Konzentration. ^[134]	35
Abbildung 2-14: Strukturen der gängigsten Thio- und Sauerstoffsäureester des Phosphors.	36
Abbildung 2-15: Einfluss der HNO ₃ -Konzentration auf das Extraktionsverhalten von D2EHPA. ^[142]	38
Abbildung 2-16: Acide Extraktoren der Carbonsäure- und Diketonderivate.	38
Abbildung 2-17: Auswirkung auf die Selektivität bei der Mischung zweier Extraktoren. ^[143]	39
Abbildung 2-18: Abhängigkeit der Extraktionseffizienz von Dy durch DNPPA vom Lösungsmittel. ^[141]	39
Abbildung 2-19: Extraktionsmechanismen bei der Verwendung hydrophober ILs ohne zusätzliche Extraktoren. Blau: Komponenten in der wässrigen Phase, rot: Komponenten in der organischen Phase; im Gleichgewicht links ist der Zustand vor und rechts nach der Extraktion gezeigt.	41
Abbildung 2-20: Einfluss der Alkylkette von C _x mim-Kationen auf das Extraktionsverhalten von D2EHPA, gelöst in [C _x mim][NTf ₂] (links) und in [C _x mim][BETI] (rechts). DIPB: Di- <i>iso</i> -propylbenzol, [BETI] ⁺ : [N(SO ₂ C ₂ F ₅) ₂] ⁺ . ^[145]	42
Abbildung 2-21: Selektivität von TODGA gegenüber REE in Abhängigkeit der Lösungsmittel <i>iso</i> -Octan und [C ₂ mim][NTf ₂] bei vergleichbaren Extraktionsbedingungen. ^[134]	42
Abbildung 2-22: Auswirkung des Lösungsmittels auf den Extraktionsmechanismus von TODGA. ^[134] Blau: Komponenten in der wässrigen Phase, rot: Komponenten in der organischen Phase; im Gleichgewicht links ist der Zustand vor und rechts nach der Extraktion gezeigt.	43
Abbildung 2-23: Einfluss des Lösungsmittels auf die Selektivität und Effizienz von [N ₁₈₈₈][P204]. ^[150]	43
Abbildung 2-24: Einfluss des IL-Anions auf die Selektivität von [A336] basierten ILs in Xylen. ^[136]	44
Abbildung 2-25: Prominente Struktur motive von TSILs mit Koordinationsstelle für REE am IL-Kation. Oben: Diglycolamid-Derivate mit Alkylimidazolium-Funktionalitäten; ^[135] unten: Harnstoff-Derivate. ^[157]	45
Abbildung 2-26: Abhängigkeit des Extraktionsverhaltens von TODGA in [C ₆ mim][NTf ₂] von der Säurekonzentration mit und ohne TSIL. ^[135]	46
Abbildung 2-27: Strukturen einiger [A336] ⁺ basierter ILs mit Koordinationsstelle für REE am IL-Anion. [A336][P204], [A336][P507], ^[160,161] [A336][DGA], ^[162] [A336][CA-12] und [A336][CA-100]. ^[90]	46
Abbildung 2-28: Abhängigkeit der Extraktionseffizienz vom Extraktionsmedium [A336][NO ₃] oder [A336][Cl] und vom pH _i . ^[162]	47
Abbildung 2-29: Effizienz der Extraktion von La ³⁺ durch unterschiedliche Extraktoren in Abhängigkeit des molaren Verhältnisses von Extraktor zu La ³⁺ . TBP: Tributylphosphat. ^[90]	47
Abbildung 2-30: Selektivität von [A336][DGA] gelöst in [A336][NO ₃]. Molares Verhältnis von [A336][DGA] zu REE: 57, pH _i : 4.2. ^[162]	48
Abbildung 2-31: Steigerung der Effizienz der Extraktion von Nd ³⁺ durch unterschiedliche IL basierte Extraktorsysteme mit zunehmendem pH _i . ^[162]	48
Abbildung 2-32: Selektivitäten von [A336] ⁺ basierten ILs mit hydrophobem, koordinierendem Anion. TSILs in Heptan gelöst, Extraktion von REE-chloriden, molares Verhältnis von IL zu REE: 13.3, Extraktionsdauer: 60 min (20 °C). ^[161]	49
Abbildung 2-33: Syntheseroute zu TSILs mit hydrophobem Kation und Anion. ^[164]	49
Abbildung 2-34: pH-Abhängigkeit der Extraktionseffizienz von Eu ³⁺ von Tetraalkyl-malonamid basierten Extraktorsystemen. Molares Verhältnis von Extraktor zu Eu ³⁺ : 83.3, Extraktionsdauer: 60 min (20 °C). ^[159]	50

Abbildung 2-35: Auftragung der log <i>D</i> -Werte von [P204] ⁻ basierten ILs. ^[165] Lösungsmittel: Toluol, Molverhältnis von IL : REE: 300, Extraktionsdauer: 10 min (25 °C).....	51
Abbildung 2-36: Vorgeschlagerener Extraktionsmechanismus von [H _{4-x} N(<i>n</i> -octyl) _x][P204]. ^[165] Blau: Komponenten in der wässrigen Phase, rot: Komponenten in der organischen Phase; im Gleichgewicht links ist der Zustand vor und rechts nach der Extraktion gezeigt.....	51
Abbildung 3-1 links: Weltweite Fördermengen von REE-oxiden von 1960 bis 2007; ^[167] rechts: Steigende Nachfrage nach REE-oxiden außerhalb Chinas. ^[168]	53
Abbildung 3-2: Preisentwicklung einiger REE-oxide und -Metalle von 2004 bis 2012. ^[170] Die gestrichelten Linien entsprechen dem Preis in ^{Yuan} /kg.	54
Abbildung 4-1: Zur <i>Dimethyl-carbonat-Route</i> ^[39] (links) analoge Alkylierung durch Dialkyl-oxalate ^[41] (rechts).	58
Abbildung 4-2: Syntheseroute zu unsymmetrisch substituierten Alkylmethyl-oxalaten und -oxamaten ausgehend von Oxalylchlorid. ^[57]	58
Abbildung 4-3: Synthese von Dialkylmethyl-oxamaten über das Triethylammonium-Salz.	59
Abbildung 4-4: Durchgeführte Synthesen von Oxalat und Oxamat Derivaten, ausgehend von Methoxalylchlorid.	60
Abbildung 4-5 oben: Synthese Alkyl-oxalat basierter ILs; unten: Übersicht der IL-Kationen dargestellter ILs und deren Abkürzungen.	62
Abbildung 4-6: Kristallstruktur von C ₄ mpyr-methyl-oxalat. Als gestrichelte Linien wurden Wasserstoffbrücken bis zu einer Länge von 3.3 Å eingezeichnet.	64
Abbildung 4-7: Kristallstruktur von mDMAP-methyl-oxalat. Als gestrichelte Linien wurden Wasserstoffbrücken bis zu einer Länge von 3.2 Å eingezeichnet. ^[41]	65
Abbildung 4-8 oben: Synthese Alkyl-oxamat basierter ILs; unten: Übersicht der IL-Kationen dargestellter ILs und deren Abkürzungen.	66
Abbildung 4-9 oben: Reaktionsschema zur Darstellung von Dialkyl-oxamat basierten ILs; unten: Übersicht der IL-Kationen dargestellter ILs und deren Abkürzungen.	67
Abbildung 4-10: Bislang erfolglose Methylierung von Tri- <i>n</i> -alkylaminen durch Alkylmethyl-oxamate.....	68
Abbildung 4-11: Technische Zeichnung (links) und Foto (rechts) der eigens entwickelten Apparatur zur Trocknung von ILs.	70
Abbildung 4-12: Trend in der Methylierungsaktivität von Alkylmethyl-oxalat, -oxamat und Dialkylmethyl-oxamat Derivaten gegenüber Nukleophilen.....	70
Abbildung 4-13: Vergleich der Mesomeriestabilisierung bei Estern und Amiden. ^[175]	70
Abbildung 4-14: Reaktionsschema zur Darstellung von salzartigen Verbindungen mit einer Kavität im Anion.	71
Abbildung 4-15: Löslichkeiten von Alkyl-oxalat bzw. -oxamat oder Dialkyl-oxamat basierten ILs unterschiedlicher Kationen-Anionen Kombinationen in verschiedenen Lösungsmitteln.....	77
Abbildung 4-16: IL-Serien zur systematischen Untersuchung ihrer thermischen Eigenschaften. Serie 1: Einfluss der Anionen-Klasse, Serie 2: Einfluss der Länge der Alkylkette des IL-Anions, Serie 3: Einfluss des IL-Kations.	79
Abbildung 4-17: TGA/DSC-Messung von Dimethylimidazolium-methyl-oxalat. Heizrate: 5 °K/min unter Argon.....	80
Abbildung 4-18: TGA/DSC-Messung von Butylmethylpyrrolidinium-methyl-oxalat. Heizrate: 5 °K/min unter Argon.	80
Abbildung 4-19: DSC-Messung von Dimethylimidazolium-dimethyl-oxamat. Heizrate: 2 °K/min unter Argon.....	81
Abbildung 4-20: TGA/DSC-Messung von <i>N,N,N',N'</i> -Tetrabutyl- <i>N''</i> -(2-ethylhexyl)methylguanidinium-dibutyl-oxamat. Heizrate: 5 °K/min unter Argon.	81
Abbildung 4-21: Erwartete Hydrolyse von Alkyl-oxalat und Dialkyl-oxamat.	82

Abbildung 4-22: Hydrolyse von Dimethylimidazolium-methyl-oxalat bei 20 °C; blau: Hydrolyse in Wasser bei pH 7; gelb: Molverhältnis von D_3PO_4 zu IL ≈ 2 , Konzentration von $D_3PO_4 \approx 2 \text{ mmol/g}$.	82
Abbildung 4-23: 1H -NMR-Spektren von Dibutylamin in CD_3CN (oben), C_1mim -dibutyl-oxamat bei einer D_3PO_4 -Konzentration von 2 mmol/g nach wenigen Minuten (Mitte) und nach zwölf Tagen (unten) in D_2O .	83
Abbildung 4-24: Erwarteter Einfluss des koordinierenden Kations auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Methyl-oxalat.	84
Abbildung 4-25: Extraktion von La^{3+} durch $mP_{444}-(2\text{-ethylhexyl})\text{-oxalat}$ in DCM. Die Extraktionseffizienz wurde über die Massenbilanz aus den ICP-MS-Messwerten der wässrigen Phasen vor und nach der Extraktion berechnet. Extraktionsdauer: 20 min (20 °C).	87
Abbildung 4-26: REE-Anteile beider Phasen nach Extraktion durch $mP_{444}-(2\text{-ethylhexyl})\text{-oxalat}$ in DCM. Die Extraktionseffizienz wurde über die Massenbilanz aus den ICP-MS-Messwerten der wässrigen Phasen vor und nach der Extraktion berechnet.	88
Abbildung 4-27: Extraktionseffizienz von La^{3+} in Abhängigkeit des IL-Kations in DCM. Verwendetes IL-Anion: Di(2-ethylhexyl)-oxamat. Die Extraktionseffizienz wurde über die Massenbilanz aus den ICP-MS-Messwerten der wässrigen Phasen berechnet. Extraktionsdauer: 20 min (20 °C).	89
Abbildung 4-28: Extraktion von REE durch C_4mim -di(2-ethylhexyl)-oxamat in DCM. Die Extraktionseffizienz wurde über die Massenbilanz aus den ICP-MS-Messwerten der wässrigen Phasen berechnet. Extraktionsdauer: 20 min (20 °C).	90
Abbildung 4-29 oben: Reaktion von Tetrabutylammonium-acetat mit DCM zu Methylendiacetat, ^[185] unten: Vermutlich beobachtete Nebenreaktion von Di(2-ethylhexyl)-oxamat mit DCM.	90
Abbildung 4-30: Extraktion von Ce^{3+} durch C_1mim -di(2-ethylhexyl)-oxamat in Toluol. Extraktionsdauer: 20 min (20 °C).	92
Abbildung 4-31: Extraktion von Ce^{3+} durch C_4mim -di(2-ethylhexyl)-oxamat in Toluol. Extraktionsdauer: 20 min (20 °C).	93
Abbildung 4-32: Abhängigkeit der Extraktionseffizienz von Er^{3+} vom Molverhältnis von IL zu REE. Extraktionsdauer: 20 min (20 °C). Aus Gründen der Übersicht wurden lediglich die Er^{3+} -Werte der organischen Phase abgebildet.	93
Abbildung 4-33: (1) ^{13}C -NMR-Spektrum (75.5 MHz, 20 °C) von C_1mim -di(2-ethylhexyl)-oxamat in CD_3CN , (2) ^{13}C -NMR-Spektrum (75.5 MHz, 20 °C) der organischen Phase in d_8 -Toluol nach der Extraktion von La^{3+} , (3) ^{13}C -NMR-Spektrum (75.5 MHz, 20 °C) der wässrigen Phase in D_2O nach der Extraktion von La^{3+} .	94
Abbildung 4-34: Konkurrenzexperiment: Austausch von Ce^{3+} durch Er^{3+} zwischen organischer Phase (rot) und wässriger Phase (blau). * Wert wurde aus der Massenbilanz berechnet.	96
Abbildung 4-35: Konkurrenzexperiment: Austausch von Er^{3+} durch Ce^{3+} zwischen organischer Phase (rot) und wässriger Phase (blau). * Wert wurde aus der Massenbilanz berechnet.	96
Abbildung 4-36: Exemplarische Verteilung der REE-Anteile beider Phasen nach einer Extraktion.	100
Abbildung 4-37: Alle vier getesteten Extraktor-Systeme im Überblick.	101
Abbildung 4-38: Einfluss des IL-Anions auf die Selektivität der Extraktion von REE. * Mischung aus 3 eq Di(2-ethylhexyl)-oxamat und 1 eq 2-Ethylhexyl-(2-Ethylhexylamino)-oxoacetat. Molverhältnis von IL : REE: 0.31, pH: 4.2, Extraktionsdauer: 20 min (20 °C).	102
Abbildung 4-39: Gleichgewichte der an der Extraktion von REE beteiligten Ionen.	103
Abbildung 4-40: Mögliche mesomere Grenzformeln von Alkyl-oxalaten und -oxamaten. Grau: Vergleichbare Mesomeriestabilisierung bei Estern (links) und Amiden (rechts). ^[175]	103
Abbildung 4-41: Auf ihren Einfluss auf die Selektivität der Extraktion von REE getestete IL-Kationen und deren relative Löslichkeit in Wasser bei gleichem IL-Anion.	106

Abbildung 4-42: Einfluss des IL-Kations auf die Selektivität der Extraktion von REE. Eingesetztes IL-Anion: Di(2-ethylhexyl)-oxamat. Molverhältnis von IL : REE: 0.30, pH _i : 4.2, Extraktionsdauer: 20 min (20 °C).	107
Abbildung 4-43: Einfluss der Extraktionsdauer auf die Selektivität der Separation von REE. Eingesetzte IL: C ₈ mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat. Molverhältnis von IL : REE: 0.22, pH _i : 4.2, bei 20 °C.	108
Abbildung 4-44: Einfluss des Molverhältnisses IL zu REE auf die Selektivität der Extraktion von REE. Separation von La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er und Yb. Verwendete IL: C ₄ mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat. pH _i : 4.2, Extraktionsdauer: 20 min (20 °C).	110
Abbildung 4-45: Einfluss des Molverhältnisses IL zu REE auf die Selektivität der Extraktion von REE. Separation von La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er und Yb. Verwendete IL: C ₈ mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat. pH _i : 4.2, Extraktionsdauer: 20 min (20 °C).	110
Abbildung 4-46: Einfluss des Molverhältnisses IL zu REE auf die Selektivität der Extraktion von REE. Separation aller 14 REE. Verwendete IL: C ₈ mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat. pH _i : 4.2, Extraktionsdauer: 20 min (20 °C).	111
Abbildung 4-47: Zunahme der Extraktionseffizienz verschiedener Extraktoren in Abhängigkeit des molaren Verhältnisses von Extraktor zu REE. ^[160]	112
Abbildung 4-48: Einfluss der initialen IL-Konzentration der organischen Phase auf die Selektivität der Extraktion von REE. Molverhältnis von IL : REE: 0.30, pH _i : 4.2, Extraktionsdauer: 25 min (20 °C).	113
Abbildung 4-49: Einfluss der initialen REE-Konzentration der wässrigen Phase auf die Selektivität der Extraktion von REE. Molverhältnis von IL : REE: 0.29, pH _i : 4.2, Extraktionsdauer: 25 min (20 °C).	114
Abbildung 4-50: Einfluss der Temperatur bei der Extraktion auf die Selektivität der Extraktion von REE. Molverhältnis von IL : REE: 0.31, pH _i : 4.2, Extraktionsdauer: 22 min (20 °C).	115
Abbildung 4-51: Abnahme der Extraktionseffizienz einiger Extraktoren mit zunehmender Temperatur. ^[160]	116
Abbildung 4-52: ¹ H-NMR-Spektrum (300 MHz, 20 °C) von Di(2-ethylhexyl)-oxamat in <i>d</i> 8-Toluol nach der Extraktion von La ³⁺ . Grauer Kasten: Bereich des erwarteten Signals von Wasser in <i>d</i> 8-Toluol.	117
Abbildung 4-53: Einfluss des initialen pH-Wertes der wässrigen REE-Lösung auf die Selektivität und die Effizienz der Extraktion von REE. Molverhältnis von IL : REE: 0.3, Extraktionsdauer: 20 min (20 °C).	119
Abbildung 4-54: Einfluss des REE-Anions auf die Extraktion von REE. Molverhältnis von IL : REE: 0.30, pH _i : 4.2, Extraktionsdauer: 20 min (20 °C).	121
Abbildung 4-55: Mögliche Extraktionsmechanismen unter Bildung eines neutralen REE-Komplexes (A und C) oder eines REE- <i>at</i> -Komplexes (B und D) in der organischen Phase. Blau: Komponenten in der wässrigen Phase, rot: Komponenten in der organischen Phase; im Gleichgewicht links ist der Zustand vor und rechts nach der Extraktion gezeigt.	122
Abbildung 4-56: Abhängigkeit des Extraktionsverhaltens von [A336] basierten ILs vom REE-Gegenion. ^[161] Links: Extraktion von REE-nitraten, molares Verhältnis von IL zu REE: 13.3, pH _i : 1.50; rechts: Extraktion von REE-chloriden, molares Verhältnis von IL zu REE: 13.3, pH _i : 2.50.	122
Abbildung 4-57: Änderung der drei Selektivitätswerte und der Effizienz durch Variation der Extraktionsparameter relativ zur Extraktion durch C ₁ mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat unter den angegebenen Standardbedingungen (links). Lediglich abweichende Extraktionsparameter werden angegeben. Die initiale IL-Konzentration [IL] _i wird in $\mu\text{mol/g}$ und die initiale REE-Konzentration [REE] _i in mmol/g angegeben.	123
Abbildung 4-58: Änderung der Selektivität mit Optimierung der Extraktionsparameter der 1. Messreihe. Die Extraktionsparameter sind in Tabelle 4-14 zusammengestellt.	125

Abbildung 4-59: Synergieeffekt der 2. Messreihe durch Änderung der Temperatur und des Molverhältnisses von IL zu REE. Die Extraktionsparameter sind in Tabelle 4-15 zusammengestellt.....	126
Abbildung 4-60 links: Verteilung der REE in beiden Phasen der Extraktion 2.3; rechts: Auftragung der log <i>D</i> -Werte jedes REE von Extraktion 2.3. Molverhältnis von IL : REE: 2.17, pH _i : 1.0, Extraktionsdauer: 25 min (60 °C), Effizienz: 56.4%.....	127
Abbildung 4-61: Vergleich der <i>D</i> -Werte von Extraktionen einzelner REE mit den <i>D</i> -Werten einer Extraktion von einer Mischung der gleichen REE. ^[201]	128
Abbildung 4-62: Relative Änderung der <i>D</i> -Werte der Extraktionen von REE durch PC 88A und C ₈ mim-(2-ethylhexyl)-oxamat.	130
Abbildung 4-63: Vergleich der log <i>D</i> -Werte der selektivsten Extraktion dieser Arbeit (gelbe Rechtecke) mit einer selektiven Extraktion aus der Literatur (grüne Rauten). ^[165]	131
Abbildung 4-64: Vergleich der REE-Anteile beider Phasen der selektivsten Extraktion dieser Arbeit (links) mit einer selektiven Extraktion aus der Literatur (rechts). ^[165] Die REE-Anteile beider Phasen wurden auf 100% normiert	132
Abbildung 4-65 links: REE-Anteile beider Phasen nach der Extraktion, normiert auf die eingesetzte Menge REE; rechts: Auswirkung unterschiedlicher Auswertungen auf die <i>D</i> -Werte der REE.....	134
Abbildung 4-66: REE-Anteile der drei Phasen nach der Fällung durch eine K ₂ C ₂ O ₄ -Lösung (links) und eine NaHCO ₃ -Lösung (rechts). * Nach 30 min noch Reste an Niederschlag in der organischen Phase.	138
Abbildung 4-67: <i>Stripping</i> durch eine Salzsäure-Lösung mit einem pH-Wert von 0.73. Effizienz: 39.5%	139
Abbildung 4-68: <i>Stripping</i> durch eine Ameisensäure-Lösung. Molverhältnis von Ameisensäure : REE: 36.8, pH _i : 1.2, Rückextraktionsdauer: 25 min (20 °C), Effizienz: 4.75%.	140
Abbildung 4-69: pH-abhängiges Gleichgewicht des <i>Strippings</i> durch Ameisensäure. Blau: Komponenten in der wässrigen Phase, rot: Komponenten in der organischen Phase; im Gleichgewicht links ist der Zustand vor und rechts nach der Rückextraktion gezeigt.	140
Abbildung 4-70: <i>Stripping</i> durch eine Ameisensäure-Lösung. Molverhältnis von Ameisensäure : REE: 15.0, pH _i : 5.5, Rückextraktionsdauer: 20 min (20 °C), Effizienz: 11.3%.	141
Abbildung 4-71: Komplexbildner zur Rückextraktion von REE aus der beladenen organischen Phase einer Extraktion. Links: Beispiel eines neufach-koordinierten [Dy(malonat) _{1.5} (H ₂ O) ₃]-Fragmentes. ^[206] Mitte: Strukturmotiv von [Sm(citrat)(H ₂ O)] _n . ^[207] Rechts: Struktur des [Er(edta)(H ₂ O) ₃] ⁻ -Anions. ^[208]	141
Abbildung 4-72: <i>Stripping</i> durch wässrige Malonsäure-Lösungen. Rückextraktionsdauer: 20 min (20 °C) gelb: Molverhältnis Malonsäure: REE: 15.3, Effizienz: 44.4%, grün: Molverhältnis Malonsäure: REE: 15.0, Effizienz: 34.5%.	142
Abbildung 4-73: <i>Stripping</i> durch wässrige Citronensäure-Lösungen: Rückextraktionsdauer: 20 min (20 °C) gelb: Molverhältnis Citronensäure: REE: 13.8, Effizienz: 73.8%, grün: Molverhältnis Citronensäure: REE: 14.6, Effizienz: 70.0%.	143
Abbildung 4-74: <i>Stripping</i> durch eine wässrige EDTA-Lösung. Molverhältnis K ₂ -EDTA : REE: 1.53, Rückextraktionsdauer: 20 min (20 °C), Effizienz: 49.2%.	144
Abbildung 4-75: Vorgeschlagener Extraktionszyklus mit Rückextraktion durch C ₈ mim-EDTA. blau: Komponenten in der wässrigen Phase, rot: Komponenten in der organischen Phase.	145
Abbildung 4-76: <i>Stripping</i> durch wässrige Komplex-Lösungen mit 1-(2-Ethylhexyl)imidazol. Rückextraktionsdauer: 20 min (20 °C); orange: Molverhältnisse: K ₂ -EDTA : REE: 5.65, C ₈ im : REE: 11.3, Effizienz: 93.1%; blau: Molverhältnisse: Citronensäure : REE: 16.9, C ₈ im : REE: 3.44, Effizienz: 85.3%.	146
Abbildung 4-77: Darstellung des gesamten <i>Scrubbing</i> -Experiments. Jede Kreuzung von roten und blauen Pfeilen entspricht einem <i>Scrubbing</i> -Schritt. Die Berechnungen von n(REE _{orgx}) über die Massenbilanz sind im unteren Teil exemplarisch angegeben.	147

Abbildung 4-78: REE-Anteile der wässrigen Phasen nach dem <i>Scrubbing</i> einer Stammlösung durch zunehmend saurer werdende Salzsäure-Lösungen. * Der La^{3+} -Gehalt wurde auf 95% festgelegt, da die Massenbilanz knapp über 100% liegt.	148
Abbildung 4-79: Einfluss des pH-Wertes einer wässrigen Salzsäure-Lösung auf die Selektivität des <i>Scrubbings</i>	148
Abbildung 4-80: REE- und $\text{M}^{\text{n}+}$ -Anteil der wässrigen Phase (blau) und der organischen Phase nach der Extraktion (rot). Molverhältnisse: IL : REE: 0.66, IL : $\text{M}^{\text{n}+}$: 0.23, Extraktionsdauer: 20 min (20 °C). *Der Fe^{3+} -Anteil der organischen Phase ist auf Eisenverunreinigungen beim Aufschluss für die ICP-MS-Analytik zurückzuführen.	150
Abbildung 4-81: <i>D</i> -Werte der extrahierten Metalle. Molverhältnisse: IL : REE: 0.66, IL : $\text{M}^{\text{n}+}$: 0.23, Extraktionsdauer: 20 min (20 °C).	151
Abbildung 4-82 links: Extraktion von Metallen durch $[\text{P}_{66614}][\text{MA}]$ in $[\text{P}_{66614}][\text{NO}_3]$, Verhältnis von $[\text{P}_{66614}][\text{MA}]$ zu $\text{M}^{\text{n}+}$: 8.33, ^[159] rechts: Extraktion von Metallen durch $[\text{A336}][\text{NO}_3]$. ^[201]	152
Abbildung 4-83: Zusammenfassung der möglichen Ionen-Austauschmechanismen von REE durch Alkyl-oxalat, -oxamat und Dialkyl-oxamat basierte ILs. Blau: Komponenten in der wässrigen Phase; Rot: Komponenten in der organischen Phase; im Gleichgewicht links ist der Zustand vor und rechts nach der Extraktion gezeigt.	153
Abbildung 4-84: (1) ^1H -NMR-Spektrum von $\text{C}_{1\text{mim}}$ -di(2-ethylhexyl)-oxamat in CD_3CN^* , die markierten Signale sind $\text{C}_{1\text{mim}}$ zuzuordnen. (2) ^1H -NMR-Spektrum der organischen Phase in <i>d8</i> -Toluol* nach der Extraktion, (3) ^1H -NMR-Spektrum der wässrigen Phase in D_2O^* nach der Extraktion von La^{3+}	154
Abbildung 4-85: Postulierter dreistufiger Aufbau von extrahierbaren $[\text{REE}(\text{oxamat})_3]$ -Komplexen.	156
Abbildung 4-86: Schnelle koordinative Absättigung von $[\text{REE}(\text{oxamat})_2]^+$ -Komplexen in der organischen Phase.	157
Abbildung 4-87: Mögliche Koordinationsmodi der Oxalat- und Oxamat-Liganden.	158
Abbildung 4-88: Postulierte Konkurrenz zweier REE-Atome A und B um Oxamat-Liganden	159
Abbildung 5-1: Alkylierung von Nukleophilen durch Dimethyloxalat.	161
Abbildung 5-2: Entwickelte Syntheseroute zu Alkyl-oxalat (links), Alkyl-oxamat (Mitte) und Dialkyl-oxamat (rechts) basierten ILs. Unten: Verwendete IL-Kationen.	162
Abbildung 5-3: Entwickelte Apparatur zur Reinigung der ILs.	163
Abbildung 5-4: Kristallstrukturen von C_4mpyr -methyl-oxalat (links) und mDMP-methyl-oxalat (rechts).	164
Abbildung 5-5: Hydrolyse von Alkyl-oxalat-Anionen in der Koordinationssphäre von REE.	164
Abbildung 5-6: Löslichkeitsgrenze zwischen Wasser und Kohlenwasserstoffen von C_xmim basierten ILs mit unterschiedlichen IL-Anionen.	165
Abbildung 5-7: Abhängigkeit der Extraktionseffizienz vom molaren Verhältnis von IL zu Er^{3+} und von der Löslichkeit des IL-Kations in Wasser.	166
Abbildung 5-8: Kationen-Austauschmechanismen der Extraktion eines REE durch Di(2-ethylhexyl)-oxamat basierte ILs verursacht durch unterschiedlich hydrophile IL-Kationen.	167
Abbildung 5-9: Wichtige Gleichgewichte an der Phasengrenze für den Extraktionsmechanismus. Links: Aufbau des extrahierbaren $[\text{REE}(\text{oxamat})_3]$ -Komplexes. Rechts: Ligandenaustausch zwischen unterschiedlichen REE-Ionen A und B.	167
Abbildung 5-10: Auswirkung der einzelnen, optimierten Parameter aus Tabelle 5-1 auf die Selektivität und die Effizienz der REE-Extraktion durch C_8mim -di(2-ethylhexyl)-oxamat. Veränderte Parameter sind auf der rechten Seite angegeben.	169
Abbildung 5-11: Ergebnis der selektivsten Extraktion dieser Arbeit; links: Verteilung der REE-Anteile auf beide Phasen nach der Extraktion; rechts: Darstellung als <i>D</i> -Werte; Extraktionsbedingungen: Molverhältnis von IL : REE: 2.17, pH_i : 1.0, Extraktionsdauer: 25 min (60 °C); Effizienz: 56.4%.	170

Abbildung 5-12: Selektivität des <i>Scrubbings</i> unter den gleichen Bedingungen der selektivsten Extraktion aus Abbildung 5-11; links: Verteilung der REE-Anteile auf beide Phasen; rechts: Darstellung als <i>D</i> -Werte; <i>Scrubbing</i> -Bedingungen: wässrige HCl-Lösung, pH _i : 1.05; Effizienz: 18.6%.	170
Figure 6-1: Methylation of nucleophiles by Dimethyl oxamate.	173
Figure 6-2: Complete pathway of the synthesis towards Alkyl oxalate (left), Alkyl oxamate (center) and Dialkyl oxamate (right) based ILs. Below: Used cations in IL synthesis.	174
Figure 6-3: Custom-built apparatus for cleaning the synthesized ILs at high vacuum.	175
Figure 6-4: Crystal structure of C ₄ mpyr methyl oxalate (left) and mDMAP methyl oxalate (right).....	176
Figure 6-5: Hydrolysis of Alkyl oxalate anions coordinating at a REE-atom.	176
Figure 6-6: Solubility of oxalate and oxamate based ILs with C _x mim cations in water and hydrocarbons. ...	177
Figure 6-7: Dependence of the extraction efficiency from the molar ratio of IL to Er ³⁺ and from the solubility in water of the IL-cation.	178
Figure 6-8: Different cation exchange mechanism of the extraction of a REE by Di(2-ethylhexyl) oxamate based ILs caused the solubility of the IL-cation in water.	178
Figure 6-9: Important equilibria of the extraction mechanism at the phase boundary. Left: Formation of the extractable [REE(oxamate) ₃] complex; Right: ligand-replacement between two REE cations A and B.	179
Figure 6-10: Influence of the parameters on the selectivity and efficiency of the extraction by C ₈ mim di(2-ethylhexyl) oxamate. Changing parameters are given on the right sight.	180
Figure 6-11: Result of the most selective REE-extraction of this thesis; Left: Distribution of the REE-amounts between the aqueous and organic phase; Right: <i>D</i> -values of all REE. Extraction conditions: molar ratio of IL : REE: 2.17, pH _i : 1.0, extraction duration: 25 min at 60 °C; Efficiency: 56.4%.	181
Figure 6-12: Selectivity of the <i>Scrubbing</i> at the same conditions as the most selective extraction of Figure 6-11; Left: Distribution of the REE-amounts between the aqueous and organic phase; Right: <i>D</i> -values of all REE. <i>Scrubbing</i> conditions: aqueous HCl-solution, pH _i 1.05; Efficiency: 18.6%.	182

8.5 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Physikalische Eigenschaften einiger RTILs. ^[9,10] Dichte und dynamische Viskosität bei 25 °C oder 20 °C (mit * markiert).	2
Tabelle 2-1: Zusammenstellung der wichtigsten REE-haltigen Mineralien. ^[91,92]	18
Tabelle 2-2: Prozentuale Verteilung der REE in verschiedenen Lagerstätten. ^[92,96]	19
Tabelle 2-3: Elektronenkonfiguration der REE in den auftretenden Oxidationsstufen. ^[89]	20
Tabelle 2-4: Exemplarische Separationsfaktortabelle.....	31
Tabelle 2-5 oben: Extraktionsfaktortabelle von DNPPA in Petrofin; ^[141] unten: Extraktionsfaktortabelle von PC 88A in Kerosin. ^[94]	37
Tabelle 3-1: Aktuelle Preise einiger REE-oxide. Stand: 8.1.2015. ^[169]	54
Tabelle 3-2: Liste der größten Seltenerdmetalle-Abbaustätten außerhalb Chinas. ^[171]	54
Tabelle 4-1: Zusammenfassung der synthetisierten Alkyl-oxalat basierten ILs.	63
Tabelle 4-2: Vergleich der Bindungslängen und -winkel im Methyl-oxalat-Anion.	64
Tabelle 4-3: Zusammenstellung der synthetisierten Alkyl-oxamat basierten ILs.	66
Tabelle 4-4: Zusammenfassung der synthetisierten Dialkyl-oxamat basierten ILs.	69
Tabelle 4-5: Vergleich der chemischen Verschiebung in ppm der relevanten ¹³ C-NMR-Signale von Methyl-alkyl-oxalaten, -oxamaten und -dialkyl-oxamaten. (75.5 MHz, 20 °C, CD ₃ CN).....	73
Tabelle 4-6: Vergleich der chemischen Verschiebung in ppm der relevanten ¹³ C-NMR-Signale von Alkyl-oxalaten, -oxamaten und Dialkyl-oxamaten. (75.5 MHz, 20 °C, CD ₃ CN).....	74
Tabelle 4-7: Vergleich der wichtigsten IR-Banden der drei IL-Anionenklassen. IR-Spektren wurden als Film aufgenommen.	75
Tabelle 4-8: Literaturvergleich der wichtigsten IR-Banden von Metall-oxamat-Salzen als KBr-Pressling.	76
Tabelle 4-9: Löslichkeit von REE-chloriden in C ₄ mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat bei 60 °C.	78
Tabelle 4-10: Separationsfaktoren der Extraktion von REE durch mP ₄₄₄ -(2-ethylhexyl)-oxalat in DCM. Molares Verhältnis von IL zu REE: 4.30; Extraktionsdauer: 20 min (20 °C).	88
Tabelle 4-11: Beispiel einer Separationsfaktortabelle mit exemplarische Darstellung von $\Sigma n_{\text{REE}}/n-1_{\text{REE}}$, $\Sigma_{\text{REE}/\text{La}}$ und Σ_{total}	99
Tabelle 4-12: Vergleich der Effizienzen und molaren Verhältnisse von Extraktor zu REE der Extraktionen durch Di(2-ethylhexyl)-oxamat, der 3 zu 1 Mischung aus Di(2-ethylhexyl)-oxamat und 2-Ethylhexyl-(2-ethylhexylamino)-oxoacetat mit den maximal möglichen, theoretischen Effizienzen.....	105
Tabelle 4-13: Separationsfaktortabelle der Extraktion von REE bei einem initialen pH-Wert der wässrigen Phase von 1.00. Molverhältnis von IL : REE: 0.28, Extraktionsdauer: 20 min (20 °C).....	120
Tabelle 4-14: Schrittweise Änderung der Parameter hin zu optimalen Extraktionsbedingungen aus den Abschnitten 4.7.1 - 4.7.7 der 1. Messreihe.	124
Tabelle 4-15: Variation der Parameter der 2. Messreihe zur Prüfung eines Synergieeffekts. [REE] _i konstant bei 0.16 mmol/g.....	126
Tabelle 4-16: Separationsfaktortabelle der Extraktion 2.3 von REE bei einem pH _i von 1.03. Molverhältnis von IL : REE: 2.17, pH _i : 1.0, Extraktionsdauer: 25 min (60 °C).....	127
Tabelle 4-17: Vergleich der drei Selektivitätswerte einiger ausgewählter REE-Extraktionen aus der Literatur mit der selektivsten Extraktion dieser Arbeit (unten).	129
Tabelle 4-18: Bedingungen beider Extraktionen durch C ₈ mim-di(2-ethylhexyl)-oxamat und [H ₂ N(n-octyl) ₂][P204]. ^[165]	131
Tabelle 4-19: Auswirkungen der unterschiedlichen Methoden der Auswertung eines Extraktionsexperimentes auf dessen Selektivität und Effizienz.....	135

Tabelle 4-20: Vergleich der Anschaffungskosten und pK_s -Werte der getesteten <i>Stripping</i> -Reagenzien.	142
Tabelle 4-21: Prozentuale Verteilung der Anteile jedes Metalls in der wässrigen Phase vor der Extraktion.....	150
Tabelle 5-1: Zusammenfassung der Einflüsse aller Extraktionsparameter auf die Selektivität und Effizienz von C_8mim -di(2-ethylhexyl)-oxamat in Toluol.....	168
Tabelle 7-1: Verschiebungen der verwendeten NMR-Lösungsmittel. ^[197]	186
Tabelle 7-2: Messmodi der fünf Übergangsmetalle und Al.	187
Tabelle 7-3: Erklärung der tabellarischen Zusammenstellung aller Daten einer Extraktion.	254
Tabelle 7-4: Einwaagen der verwendeten IL-Lösungen.....	255
Tabelle 7-5: Einwaagen der eingesetzten REE-Lösungen. Die REE-Konzentrationen wurden nicht per ICP-MS-Analytik bestimmt. Um genaue Konzentrationen aus den Einwaagen zu berechnen wurden wasserfreie REE-chloride verwendet.	256
Tabelle 7-6: Verwendete IL-Stammlösungen.	260
Tabelle 7-7: Verwendete wässrige Lösungen mehrerer REE. Die REE-Konzentrationen wurde per ICP-MS-Analytik bestimmt, daher wurden REE-chlorid-Hydrate in Wasser gelöst. Wenn nicht anders angegeben, liegen die pH-Werte der REE-Lösungen um 4.3.	260
Tabelle 7-8: Verwendete Lösungen eines REE-chlorids. Die REE-Konzentrationen wurden per ICP-MS- Analytik bestimmt. Daher wurden REE-chlorid-Hydrate verwendet.....	265

8.6 Literaturverzeichnis

- [1] D. R. MacFarlane, K. R. Seddon, *Aust. J. Chem.* **2007**, (60), 3-5.
- [2] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis* (Wiley-VCH, Weinheim, Germany) **2003**.
- [3] C. Poole, S. Poole, *J. Chromatogr. A* **2010**, (1217), 2268-2286.
- [4] M. Koel, M. Kaljurand, *Pure Appl. Chem.* **2006**, (78), 1993-2002.
- [5] L. Qiao, K. Lu, M. Qi, R. Fu, *J. Chromatogr. A* **2013**, (1276), 112-119.
- [6] P. Twu, Q. Zhao, W. Pitner, W. Acree Jr., G. Baker, J. Anderson, *J. Chromatogr. A* **2011**, (1218), 5311-5318; M. V. Shashkov, V. N. Sidelânikov, *Russ. J. Phys. Chem.* **2012**, (86), 138-141.
- [7] C. Yao, J. L. Anderson, *J. Chromatogr. A* **2009**, (1216), 1658-1712.
- [8] A. J. Carmichael, K. R. Seddon, *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, (13), 591-595.
- [9] C. F. Poole, *J. Chromatogr. A* **2004**, (1037), 49-82.
- [10] C. F. Poole, B. R. Kersten, S. S. Ho, M. E. Coddens, K. G. Furton, *J. Chromatogr. A* **1986**, (352), 407-425; P. H. Shetty, P. J. Youngberg, B. R. Kersten, C. F. Poole, *J. Chromatogr. A* **1987**, (411), 61-79; P. S. Kulkarni, L. C. Branco, J. G. Crespo, M. C. Nunes, A. Ragmundo, C. A. Alfonso, *Chem. - Eur. J.* **2007**, (13), 8478-8488; K. N. Marsh, J. F. Brennecke, R. D. Chirico, M. Frenkel, A. Heintz, J. W. Magee, C. J. Peters, L. P. Rebelo, K. R. Seddon, *Pure Appl. Chem.* **2009**, (81), 781-790; A. Berthod, M. J. Ruiz-Angel, S. Carda-Broch, *J. Chromatogr. A* **2008**, (1184), 6-18.
- [11] D. M. Fox, W. H. Awad, J. W. Gilman, P. H. Maupin, H. C. De Long, P. C. Trulove, *Green Chem.* **2003**, (5), 724-727.
- [12] M. Yoshizawa, W. Xu, C. A. Angell, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, (125), 15411-15419.
- [13] M. J. Earle, J. M. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature* **2006**, (439), 831-834.
- [14] J. P. Leal, J. M. Esperanca, M. E. Minas da Piedade, J. N. Canongia Lopes, L. P. Rebelo, K. R. Seddon, *J. Phys. Chem. A* **2007**, (111), 6176-6182.
- [15] O. O. Okoturo, T. J. VanderNoot, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, (568), 167-181.
- [16] M. Tariq, P. A. Forte, M. F. Gomes, J. N. Lopes, L. P. Rebelo, *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, (41), 790-798; S. A. Forsyth, J. M. Pringle, D. R. MacFarlane, *Aust. J. Chem.* **2004**, (57), 113-119.
- [17] P. Atkins, *Physikalische Chemie* (WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim) 3. ed., **2004**.
- [18] P. Walden, *Bull. Acad. Sci. St. Petersburg* **1914**, (8), 405-422.
- [19] S. Sugden, H. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **1929**, 1291-1298.
- [20] F. H. Hurley, US 2 446 331, **1948**; F. H. Hurley, T. P. Wier, *J. Electrochem. Soc.* **1951**, (98), 207-212.
- [21] H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, (97), 3264-3265; J. Robinson, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, (101), 323-327.
- [22] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1982**, (21), 1263-1264.
- [23] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965-967.
- [24] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, (112), 3926-3945.
- [25] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Graetzel, *Inorg. Chem.* **1996**, (35), 1168-1178.
- [26] A. K. Burrell, R. E. Sesto, S. N. Baker, T. M. McCleskey, G. A. Baker, *Green Chem.* **2007**, (9), 449-454.
- [27] S. Himmler, S. Hormann, R. van Hal, P. S. Schulz, P. Wasserscheid, *Green Chem.* **2006**, (8), 887-894.

- [28] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. P. Swatloski, G. A. Broker, W. R. Pitner, K. R. Seddon, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2002**, (4), 407-413.
- [29] N. Karodia, S. Guise, C. Newlands, J.-A. Andersen, *Chem. Commun.* **1998**, 2341-2342; M. Blesic, M. Swadzba-Kwasny, T. Belhocine, H. Q. Gunaratne, J. N. Lopes, M. F. Gomes, A. A. Padua, K. R. Seddon, L. P. Rebelo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, (11), 8939-8948.
- [30] L. Leclercq, I. Suisse, G. Nowogrocki, F. Agbossou-Niedercorn, *Green Chem.* **2007**, (9), 1097-1103.
- [31] S. I. Lall, D. Mancheno, S. Castro, V. Behaj, J. I. Cohen, R. Engel, *Chem. Commun.* **2000**, 2413-2414.
- [32] B. Oelkers, Dissertation, Phillips-Universität Marburg, **2011**.
- [33] B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Green Chem.* **2011**, (13), 608-618.
- [34] M. J. Earle, K. R. Seddon, WO 2001 77 081, **2001**.
- [35] T. Linder, J. Sundermeyer, *Chem. Commun.* **2009**, 2914-2916.
- [36] M. Lissel, S. Schmidt, B. Neumann, *Synthesis* **1986**, (1986), 382-383; M. Lissel, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 77-79.
- [37] J. H. Werntz, US 2 635 100, **1953**; R. Kalb, WO 2008 052 861 A2, **2008**.
- [38] S. Mori, K. Ida, M. Ue, EP 0 291 074 A2, **1988**; M. Ue, M. Takeda, A. Takahashi, M. Takehara, JP 100 17 554 A, **1998**; G. Degen, C. Stock, WO 2009 040 242, **2009**; M. Smiglak, C. C. Hines, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2010**, (12), 491-501.
- [39] D. Wehle, F. König, DE 38 16 328 A1, **1989**; J. D. Holbrey, R. D. Rogers, S. S. Shukla, C. D. Wilfred, *Green Chem.* **2010**, (12), 407-413.
- [40] B. Albert, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, (621), 1735-1740.
- [41] A. Braam, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- [42] R. Willstätter, W. Kahn, *Chem. Ber.* **1902**, (35), 2757-2761.
- [43] E. Desarbre, J. Bergman, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, (13), 2009-2016; W. Kemnitzer, J. Drewe, S. Jiang, H. Zhang, C. Crogan-Grundy, D. Labreque, M. Bubenick, G. Attardo, R. Denis, S. Lamothe, H. Gourdeau, B. Tseng, S. Kasibhatla, S. X. Cai, *J. Med. Chem.* **2008**, (51), 417-423.
- [44] E. Vermeulen, M. Smeden, A. Schmidt, J. Sprouse, H. Wikström, C. Grol, *J. Med. Chem.* **2004**, (47), 5451-5466.
- [45] J. Bergman, P.-O. Norrby, P. Sand, *Tetrahedron Lett.* **1990**, (46), 6113-6115.
- [46] C. Qing-hua, L. Ju-xian, C. Lan-gui, Z. Xue-wen, *Acta Chim. Sin. (Engl. Ed.)* **1981**, (39), 263.
- [47] P. Sand, Dissertation, Royal Institute of Technology Stockholm, Schweden, **1984**.
- [48] J. Bergman, A. Brynolf, E. Vourinen, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 3689-3696.
- [49] K. C. Nicolaou, Q. Kang, T. R. Wu, C. S. Lim, D. Y.-K. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, (132), 7540-7548.
- [50] K. Massonne, J. Sundermeyer, A. Braam, WO 2014056844 A1, **2014**.
- [51] S. Hashimoto, I. Furukawa, T. Kuroda, *Tetrahedron Lett.* **1980**, (21), 2857-2860.
- [52] Y. Liu, X. Ma, S. Wang, J. Gong, *Appl. Catal., B* **2007**, (77), 125-134.
- [53] C. Chen, J. Peng, B. Li, Z. Hu, H. Zhang, F. Qiu, *J. Porous Mater.* **2009**, (16), 233-238.
- [54] L. B. Kunde, V. S. Kalyani, S. P. Gupte, *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, (24), 402-407.
- [55] S.-I. Murahashi, Y. Mitsue, K. Ike, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 125-127.
- [56] S. T. Gadge, B. M. Bhanage, *Asian J. Org. Chem.* **2013**, (78), 6793-6797.
- [57] Y. Zhao, G. Wang, Y. Li, S. Wang, Z. Li, *Chin. J. Chem.* **2010**, (28), 475-479.
- [58] X.-H. Jiang, L.-D. Song, Y.-Q. Long, *J. Org. Chem.* **2003**, (68), 7555-7558.
- [59] D. C. Rogness, R. C. Larock, *J. Org. Chem.* **2011**, (76), 4980-4986.
- [60] N. Duguet, S. M. Petit, P. Marchand, A. Harrison-Marchand, J. Maddaluno, *J. Org. Chem.* **2008**, (73), 5397-5409.
- [61] G. v. Frank, W. Caro, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, (63), 1532-1543.
- [62] W. He, D. S. Silvester, I. Streeter, L. Aldous, C. Hardacre, R. G. Compton, *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, (22), 69-76; N. Winterton, *J. Mater. Chem.* **2006**, (16), 4281-4293; D. A. Fort, R. C.

- Remsing, R. P. Swatloski, P. Moyna, G. Moyna, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2007**, (9), 63-69; S. S. Tan, D. R. MacFarlane, J. Upfal, L. A. Edye, W. O. Doherty, A. F. Patti, J. M. Pringle, J. L. Scott, *Green Chem.* **2009**, (11), 339-345.
- [63] C. Reichardt, *Angew. Chem.* **1965**, (77), 30-40.
- [64] C. Reichardt, *Green Chem.* **2005**, (7), 339-351.
- [65] C. Reichardt, *Org. Process Res. Dev.* **2006**, (11), 105-113.
- [66] L. Crowhurst, P. R. Mawdsley, J. M. Perez-Arlandis, P. A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, (5), 2790-2794.
- [67] B. R. Mellein, S. N. Aki, R. L. Ladewski, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2006**, (111), 131-138.
- [68] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, (94), 2319-2358.
- [69] K. A. Fletcher, S. Pandey, *Appl. Spectrosc.* **2002**, (56), 1498-1503.
- [70] A.-L. Revelli, L. M. Sprunger, J. Gibbs, W. E. Acree, G. A. Baker, F. Mutelet, *J. Chem. Eng. Data* **2009**, (54), 977-985.
- [71] T. D. Ho, C. Zhang, L. W. Hantao, J. L. Anderson, *Anal. Chem.* **2013**, (86), 262-285.
- [72] B. L. Walton, U. Joshi, S. V. Dzyuba, W. J. Youngblood, G. F. Verbeck, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2013**, (27), 1954-1960; Y.-L. Chang, Y.-C. Lee, W.-B. Yang, C.-H. Chen, *J. Mass Spectrom.* **2011**, (46), 367-375.
- [73] S. Carda-Broch, A. Berthod, D. W. Armstrong, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2003**, (17), 553-560; Y. L. Li, M. L. Gross, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2004**, (15), 1833-1837; Y. L. Li, M. L. Gross, F.-F. Hsu, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2005**, (16), 679-682; J. A. Crank, D. W. Armstrong, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2009**, (20), 1790-1800.
- [74] X. Su, H.-Y. Zhou, F.-C. Chen, B.-X. Gao, Z.-W. Liu, Y.-H. Zhang, F. Liu, F. Liu, Z.-R. Li, Z.-X. Gao, *Int. J. of Mass Spectrom.* **2013**, (338), 39-44.
- [75] J. L. Anderson, D. W. Armstrong, G.-T. Wei, *Anal. Chem.* **2006**, (78), 2892-2902.
- [76] H. Qiu, X. Liang, M. Sun, S. Jiang, *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, (399), 3307-3322; H. Qiu, M. Takafuji, X. Liu, S. Jiang, H. Ihara, *Journal of Chromatography A* **2010**, (1217), 5190-5196.
- [77] A. Petruczynik, *J. Chromatogr. Sci.* **2012**, (50), 287-293; M. Bian, Z. Zhang, H. Yin, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2012**, (58), 163-167; J. Flieger, A. Czajkowska-Zelazko, M. Rzakowska, E. Szacon, D. Matosiuk, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2012**, (66), 58-67.
- [78] W. Bi, M. Tian, K. H. Row, *Analyst* **2011**, (136), 379-387.
- [79] J. Feng, M. Sun, L. Xu, S. Wang, X. Liu, S. Jiang, *J. Chromatogr. A* **2012**, (1268), 16-21; H. Qiu, A. K. Mallik, M. Takafuji, S. Jiang, H. Ihara, *Analyst* **2012**, (137), 2553-2555; T. D. Ho, H. Yu, W. T. Cole, J. L. Anderson, *Anal. Chem.* **2012**, (84), 9520-9528.
- [80] L. Zhu, Y. Liu, J. Chen, W. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, (120), 3284-3290.
- [81] H. Yan, M. Gao, J. Qiao, *J. Agric. Food Chem.* **2012**, (60), 6907-6912; W. Bi, M. Tian, K. H. Row, *J. Chromatogr. B* **2012**, (880), 108-113; J.-F. Liu, N. Li, G.-B. Jiang, J.-M. Liu, J. Jansson, M.-J. Wen, *J. Chromatogr. A* **2005**, (1066), 27-32.
- [82] C. Cui, B. Hu, B. Chen, M. He, *J. Anal. At. Spectrom.* **2013**, (28), 1110-1117.
- [83] Q. Gan, D. Rooney, M. Xue, G. Thompson, Y. Zou, *J. Membr. Sci.* **2006**, (280), 948-956; P. Izak, M. Kockerling, U. Kragl, *Green Chem.* **2006**, (8), 947-948.
- [84] R. Fortunato, C. A. Afonso, M. A. Reis, J. G. Crespo, *J. Membr. Sci.* **2004**, (242), 197-209; R. Fortunato, M. J. Gonzalez-Munoz, M. Kubasiewicz, S. Luque, J. R. Alvarez, C. A. Afonso, I. M. Coelho, J. Crespo, *J. Membr. Sci.* **2005**, (249), 153-162; M. Matsumoto, T. Ohtani, K. Kondo, *J. Membr. Sci.* **2007**, (289), 92-96.
- [85] L. Branco, J. Crespo, C. A. Afonso, *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, (21), 718-723.
- [86] S. Hanioka, T. Maruyama, T. Sotani, M. Teramoto, H. Matsuyama, K. Nakashima, M. Hanaki, F. Kubota, M. Goto, *J. Membr. Sci.* **2008**, (314), 1-4; C. Myers, H. Pennline, D. Luebke, J. Ilconich, J. K. Dixon, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Membr. Sci.* **2008**, (322), 28-31.
- [87] D. Trifonov, *The Rare-Earth Elements (Macmillan, New York)* **1963**.

-
- [88] A. Jordens, P. Ying, K. Waters, *Miner. Eng.* **2013**, (41), 97-114.
 - [89] E. Riedel, *Anorganische Chemie (de Gruyter GmbH & Co.KG, Berlin)* 6. ed., **2004**.
 - [90] W. Wang, H. Yang, H. Cui, D. Zhang, Y. Liu, J. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, (50), 7534-7541.
 - [91] J. Anthony, R. Bideaux, K. Bladh, M. Nichols, *Handbook of Mineralogy (Mineralogical Society of America, Chantilly, USA)* **2001**.
 - [92] K. Long, B. van Gosen, N. Foley, D. Cordier, *The Principal Rare Earth Elements Deposits of the United States - A Summary of Domestic Deposits and a Global Perspective*, U.S. Geological Survey Scientific Investigation Report Reston, USA, **2010**, 1-104.
 - [93] C. Gramaccioli, T. Segalstad, *Am. Mineral.* **1978**, (63), 757-761.
 - [94] C. Gupta, N. Krishnamurthy, *Extractive metallurgy of rare earths (CRC Press, Boca Raton, Florida)* 2. ed., **2005**.
 - [95] S. Vijayan, A. Melnyk, R. Singh, K. Nuttall, *Min. Eng.* **1989**, (41), 13-18.
 - [96] Z. Chen, *J. Rare Earths* **2011**, (29), 1-6.
 - [97] H. M. Crosswhite, H. Crosswhite, W. T. Carnall, A. P. Paszek, *J. Chem. Phys.* **1980**, (72), 5103-5117.
 - [98] N. Thakur, *Min. Pro. Ext. Met. Rev.* **2000**, (21), 277-306.
 - [99] A. Gorden, M. DeVore, B. Maynard, *Inorg. Chem.* **2013**, (52), 3445-3458.
 - [100] G. Schreckenbach, P. J. Hay, R. L. Martin, *J. Comput. Chem.* **1999**, (20), 70-90.
 - [101] L. Fuks, M. Majdan, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* **2000**, (21), 25-48.
 - [102] V. Goldschmidt, T. Barth, G. Lunde, *Skifter Norske Videnskaps. Akad. Oslo., 1 Mat.-Nat. Kl.* **1925**, (7), 59.
 - [103] M. Heitzmann, C. Gateau, L. Chareyre, M. Miguirditchian, M. Charbonnel, P. Delangle, *New. J. Chem.* **2010**, (34), 108-116.
 - [104] H.-G. Stosch, *Geochemie der Seltenen Erden (Vorlesung am Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Köln)* **2000**.
 - [105] M. Neidig, D. Clark, R. Martin, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, (257), 394-406.
 - [106] R. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, (85), 3533-3539.
 - [107] A. Gorden, J. Xu, K. Raymond, P. Durbin, *Chem. Rev.* **2003**, (103), 4207-4282; C. Gramer, K. Raymond, *Inorg. Chem.* **2004**, (43), 6397-6402.
 - [108] Z. Ming, *China Mine Eng.* **1993**, (1), 52-56.
 - [109] F. Spedding, *Contributions of the rare earths to science and technology*, Symposium on the Effects of Rare Earths on the Properties of Metals and Alloys, Cincinnati, USA, **1975**, 1-11.
 - [110] S. Ito, H. Yotsumoto, H. Sakamoto, *Magnetic separation of monazite and xenotime*, International Conference on Rare Earth Minerals and Minerals for Electronic Uses, Prince Songkla University Hat Yai, Thailand, **1991**, 279-299.
 - [111] J. Zhang, C. Edwards, *A review of rare earth mineral processing technology*, 44th Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors, Ottawa, Canada, **2012**, 79-102.
 - [112] J. Ren, *Acta Metall. Sin.* **1993**, (6), 432-438.
 - [113] R. Healy, H. Kremers, *Rare Earths* **1961**, 29-37; K. Nagashima, H. Wakita, A. Mochizuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, (46), 152-156; R. J. Callow, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4353-4361.
 - [114] Z. Hagiwara, *Technol. Rep. Tohoku Univ.* **1955**, (20), 77-90; R. Kotlyarov, G. Kozhemyako, *Inst. Geokhim. Anal. Khim.* **1959**, 55-61; B. Frank, W. Hubicki, *Ann. Univ. Mariae Curie-Sklodowska, Sect. AA: Phys. Chem.* **1970**, (25), 43-48; B. Frank, W. Hubicki, *Ann. Univ. Mariae Curie-Sklodowska, Sect. AA: Phys. Chem.* **1970**, (25), 37-42.
 - [115] K. Yadav, D. Singh, M. Anithia, L. Varshney, H. Singh, *Sep. Purif. Technol.* **2013**, (118), 350-358; Y. Liu, L. Zhu, X. Sun, J. Chen, F. Luo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, (48), 7308-7313; G. Lee, M. Uchikoshi, K. Mimura, M. Isshiki, *Sep. Purific. Thechn.* **2010**, (71), 186-191.
 - [116] G. Xu, *J. Beijing Technol. Bus. Univ., Nat. Sci. Ed.* **1978**, (1), 67-73; G. Xu, *J. Beijing Technol. Bus. Univ., Nat. Sci. Ed.* **1978**, (1), 51-66.
 - [117] C. Yan, J. Jia, C. Liao, S. Wu, G. Xu, *Tsinghua Sci. Technol.* **2006**, (11), 241-247.

- [118] W. Fischer, W. Dietz, O. Jubermann, *Naturwissenschaften* **1937**, (25), 348.
- [119] D. Appleton, P. Selwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, (63), 2029.
- [120] G. Asselin, L. Audrieth, E. Comings, *J. Phys. Colloid Chem.* **1950**, (54), 640-648.
- [121] B. Weaver, F. Kappelmann, A. Topp, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, (75), 3943-3945.
- [122] B. Lucas, G. Ritcey, US 3761 249 A, **1973**.
- [123] N. Hirayama, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.* **2011**, (18), 1-14; T. Nakamura, K. Ohto, T. Oshima, K. Inoue, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.* **2006**, (13), 89-99.
- [124] G. Ritcey, A. Ashbrook, *Solvent Extraction: Principles and Application to Process Metallurgy (Elsevier, New York)* **1984**, 172.
- [125] G. Ritcey, A. Ashbrook, *Tsinghua Sci. Technol.* **2006**, (11), 137-152; N. Syzova, A. Eyal, A. Vitner, B. Hazan, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2004**, (22), 69-88; I. Dukov, M. Atanassova, *Hydrometallurgy* **2003**, (68), 89-96.
- [126] R. Wolf, (*U.S. Geochemistry Science*) **2005**.
- [127] J. Preston, A. d. Preez, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1998**, (16), 687-706.
- [128] P. Panak, A. Geist, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, (113), 1199-1236.
- [129] Z. Kolarik, *Chem. Rev.* **2008**, (108), 4208-4252.
- [130] D. Peppard, J. Faris, P. Gray, G. Maison, *J. Phys. Chem.* **1953**, (57), 294-301.
- [131] D. Peppard, W. Driscoll, R. Sironen, G. Mason, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, (7), 282-287.
- [132] S. Tong, X. Zhao, N. Song, Q. Jia, W. Zhou, W. Liao, *Hydrometallurgy* **2009**, (100), 15-19; Y. Zuo, Y. Lui, J. Chen, Q. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, (47), 2349-2355.
- [133] K. Nakachima, F. Kubota, T. Maruyama, M. Goto, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, (44), 4368-4372.
- [134] K. Shimojo, K. Kurahashi, H. Naganawa, *Dalton Trans.* **2008**, 5083-5088.
- [135] W. Yun, Z. Youwen, F. Fuyou, L. Huimin, H. Peizhuo, S. Yinglin, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2014**, (299), 1213-1218.
- [136] N. Thakur, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* **2008**, (21), 277-306.
- [137] L. Sherrington, *Handbook of Solvent Extraction (John Wiley and Sons, New York)* **1983**.
- [138] G. Ritcey, A. Ashbrook, *Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy (Elsevier, Amsterdam)* **1979**, 398.
- [139] D. Peppard, W. Driscoll, R. Sironen, G. Mason, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1957**, (4), 326.
- [140] T. Pierce, P. Peck, *Analyst* **1963**, (88), 217-221.
- [141] M. Anitha, M. K. Kotekar, D. K. Singh, R. Vijayalakshmi, H. Singh, *Hydrometallurgy* **2014**, (146), 128-132.
- [142] S. Radhika, B. Nagaphani Kumar, B. R. Reddy, *Hydrometallurgy* **2011**, (110), 50-55.
- [143] A. N. Turanov, V. K. Karandashev, *Cent. Eur. J. Chem* **2009**, (7), 54-58.
- [144] Y. Liu, L. Zhu, *AIChE Journal* **2010**, (56), 2338-2346.
- [145] X. Sun, J. Bell, H. Luo, S. Dai, *Dalton Trans.* **2011**, (40), 8019-8023.
- [146] J. Anderson, J. Ding, T. Welton, D. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, (124), 14247-14254.
- [147] H. Okamura, N. Hirayama, K. Morita, K. Shimojo, H. Naganawa, H. Imura, *Anal. Sci.* **2010**, (26), 607-611.
- [148] M. Jensen, J. Neuefeind, J. Beitz, S. Skanthakumar, L. Soderholm, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, (125), 15466-15473.
- [149] N. Hirayama, H. Okamura, K. Kidani, H. Imura, *Anal. Sci.* **2008**, (24), 697-699.
- [150] X. Sun, H. Luo, S. Dai, *Dalton Trans.* **2013**, (42), 8270-8275.
- [151] V. Vaughn, E. Mason, *U. S. A. E. C.* **1960**, (TID-12, 665), 230.
- [152] F. L. Moore, *Anal. Chem.* **1964**, (36), 2158-2162.
- [153] J.-P. Mikkola, P. Virtanen, R. Sjoholm, *Green Chem.* **2006**, (8), 250-255.
- [154] H. Hsien, H. Hui, K. Chu, L. Kuo, *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference*, **1980**, Paper 82.
- [155] X. Sun, Y. Ji, L. Guo, J. Chen, D. Li, *Sep. Purif. Technol.* **2011**, (81), 25-30.
- [156] J. Davis, *Chem. Lett.* **2004**, 1072-1077.

- [157] A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J. H. Davis, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2001**, (1), 135-136.
- [158] S. Ansari, P. Pathak, M. Hussain, A. Prasad, V. Parmar, V. Manchanda, *Sol. Extr. Ion Exch.* **2005**, (23), 463-479; Y. Sasaki, S. Tachimori, *Sol. Extr. Ion Exch.* **2002**, (20), 21-34.
- [159] A. Rout, K. Binnemans, *Dalton Trans.* **2014**, (43), 1862-1872.
- [160] H. Yang, W. Wang, H. Cui, D. Zhang, Y. Liu, L. Zhu, J. Chen, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2012**, (87), 198-205.
- [161] L. Guo, J. Chen, L. Shen, J. Zhang, D. Zhang, Y. Deng, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, (2), 1968-1975.
- [162] A. Rout, K. Binnemans, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, (53), 6500-6508.
- [163] F. Kubota, Y. Koyanagi, K. Nakachima, K. Shimojo, N. Kamiya, M. Goto, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.* **2008**, (15), 81-87.
- [164] X. Sun, Y. Ji, Y. Liu, J. Chen, D. Li, *AIChE J.* **2010**, (56), 989-996.
- [165] S. N. Kalyakin, V. I. Kuz'min, M. A. Mulagaleeva, *Hydrometallurgy* **2015**, (151), 116-121.
- [166] GESTIS-Stoffdatenbank, (Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung) **Abfrage am 19.03.2015**.
- [167] M. Liedtke, H. Elsner, *Seltene Erden (Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover)* **2009**.
- [168] *Commerzbank Corporates and Markets*, Curtin-Universität, IMCOA, **2012**.
- [169] P. Hilzendege, T. Schmidt, zu finden unter <http://www.metaerden.com>, **2015**.
- [170] zu finden unter www.selteneerden.de, **2014**.
- [171] Z. Chen, *J. Rare Earths* **2011**, (29), 1-6; J. Cox, T. Ciuculescu, J. Goode, D. Hains, *Technical Report on the Thor Lake Project: NI 43-101 Report*, Toronto, Canada, **2011**, 1-293.
- [172] F. Minisci, F. Fontana, F. Coppa, Y. M. Yan, *J. Org. Chem.* **1995**, (60), 5430-5433; J. H. Sellstedt, C. J. Guinasso, A. J. Begany, S. C. Bell, M. Rosenthale, *J. Med. Chem.* **1975**, (18), 926-933.
- [173] H. Soldi-Lose, D. Schröder, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2008**, (269), 62-70.
- [174] P. Tundo, M. Selva, *Acc. Chem. Res.* **2002**, (35), 706-716; W.-C. Shieh, S. Dell, O. Repicics, *J. Org. Chem.* **2002**, (67), 2188-2191.
- [175] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen (Elsevier GmbH, München)* 3. ed., **2004**, 270-272.
- [176] A. Mohajeri, N. Shakerin, *J. Mol. Struct.* **2004**, (711), 167-172; J. Higgins, X. Zhou, R. Liu, T. Huang, *J. Phys. Chem. A* **1997**, (101), 2702-2708.
- [177] M. Hesse, H. Meier, B. Zehe, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie (Georg Thieme Verlag, Stuttgart)* 7. ed., **2005**.
- [178] F. Caires, L. Lima, C. Carvalho, A. Siqueira, O. Ionashiro, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, (107), 335-344.
- [179] F. Wallace, E. Wagner, *Spectrochim. Acta* **1978**, (34A), 589-606.
- [180] C. Vansant, H. Desseyn, *Transition Met. Chem.* **1995**, (20), 454-459.
- [181] U. Domanska, *Chem. Eur. J.* **2003**, (9), 3033-3041.
- [182] R. Keuleers, J. Janssens, H. Desseyn, *Thermochim. Acta* **1998**, (311), 149-154.
- [183] U. Domanska, E. Bogel-Lukasik, R. Bogel-Lukasik, *Chem. Eur. J.* **2003**, (9), 3033-3041.
- [184] K. Holmberg, B. Hansen, *Tetrahedron Lett.* **1975**, (16), 2303-2306.
- [185] A. Isleyen, Ö. Dogan, *Synthesis* **2006**, (9), 1427-1432.
- [186] R. Banda, H. Jeon, M. Lee, *Hydrometallurgy* **2012**, (121-124), 74-80.
- [187] E. Matveeva, E. Sharova, A. Turanov, V. Karandashev, *Cent. Eur. J. Chem.* **2012**, (10), 1933-1941.
- [188] W. Carruthers, I. Coldham, *Modern Methods of Organic Synthesis (University Press, Cambridge)* 4. ed., **2004**.
- [189] M. Dietz, J. Dzielawa, I. Laszak, B. Young, M. Jensen, *Green Chem.* **2003**, (5), 682-685.
- [190] M. Dietz, J. Dzielawa, *Chem. Commun.* **2001**, 2124-2125.

- [191] V. Cocalia, M. Jensen, J. Holbrey, S. Spear, D. Stepinski, R. Rogers, *Dalton Trans.* **2005**, (11), 1966-1971.
- [192] A. Rout, J. Kotlarska, W. Dehaen, K. Binnemans, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, (15), 16533-16541.
- [193] G. Hussein, *Res. J. Chem. Sci.* **2013**, (3), 30-38.
- [194] W. Li, X. Wang, S. Meng, D. Li, Y. Xiong, *Sep. Purific. Chem.* **2007**, (54), 164-169.
- [195] I. Smallwood, *Handbook of organic solvent properties (Arnold, London)* **1996**.
- [196] J. Huddleston, A. Visser, W. Reichert, H. Willauer, G. Broker, R. Rogers, *Green Chem.* **2001**, (3), 156-164.
- [197] G. Fulmer, A. Miller, N. Sherden, H. Gottlieb, A. Nudelman, B. Stoltz, J. Bercaw, K. Goldberg, *Organometallics* **2010**, (29), 2176-2179.
- [198] J. Huddleston, H. Willauer, R. Swatoski, A. Visser, R. Rogers, *Chem. Commun.* **1998**, 1765-1766; A. Visser, R. Swatoski, R. Rogers, *Green Chem.* **2000**, (1), 1-4.
- [199] D. Skoog, D. West, F. Holler, *Analytical Chemistry: An Introduction (Saunders College Publisher, Philadelphia)* **1994**.
- [200] S. Chun, S. Dzyuba, R. Bartsch, *Anal. Chem.* **2001**, (73), 3737-3741.
- [201] A. Rout, K. Binnemans, *Dalton Trans.* **2014**, (43), 3186-3195.
- [202] Y. Lu, Y. Li, Y. Bi, W. Liao, *Chin. J. Chem.* **2014**, (32), 1077-1082.
- [203] R. Chi, Z. Xu, *Metall. Mater. Trans. B* **1999**, (30), 189-195.
- [204] K. Nakachima, F. Fukiko, T. Maruyama, M. Goto, *Anal. Sci.* **2003**, (19), 1097-1098.
- [205] M. Namazian, H. Heidary, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2003**, (620), 257-263.
- [206] Z.-Q. Fang, R.-H. Zeng, Z.-F. Song, M. Yang, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2008**, (64), m877.
- [207] T.-M. Shang, J.-H. Sun, *Acta Crystallogr.* **2006**, (E26), m3242-3244.
- [208] R. Janicki, A. Mondry, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, (16), 26823-26831.
- [209] A. Gorzsas, K. Getty, I. Andersson, L. Pettersson, *Dalton Trans.* **2004**, 2873-2882.
- [210] S. N. Gridchin, L. A. Kochergina, D. F. Pyreu, Y. M. Shmatko, *Russ. J. Coord. Chem.* **2004**, (30), 781-785.
- [211] J. Jin, X. Wang, Y. Li, Y. Chi, S. Niu, *Struct. Chem.* **2012**, (23), 1523-1531; L. Canadillas-Delgado, J. Pasan, O. Fabelo, M. Hernandez-Molina, F. Lloret, M. Julve, C. Ruiz-Perez, *Inorg. Chem.* **2006**, (45), 10585-10594.
- [212] K. E. Chrysomallidou, S. P. Perlepes, A. Terzis, C. P. Raptopoulou, *Polyhedron* **2010**, (29), 3118-3124.
- [213] K. Muraishi, K. Nagase, M. Kikuchi, K. Sone, N. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, (55), 1845-1849.
- [214] L. H. Oliveira, A. P. de Moura, E. Longo, J. A. Varela, I. L. V. Rosa, *J. Alloys Compd.* **2013**, (579), 227-235.
- [215] B. Liu, J. Gao, J. Wang, Y. F. Wang, R. Xu, P. Hu, L. Q. Zhang, X. D. Zhang, *Russ. J. Coord. Chem.* **2009**, (35), 422-428; B. Liu, P. Hu, J. Wang, R. Xu, L. Q. Zhang, J. Gao, Y. F. Wang, X. D. Zhang, *Russ. J. Coord. Chem.* **2009**, (35), 758-765; X. F. Wang, J. Wang, J. Gao, Y. F. Wang, Z. Q. Xing, R. Xu, G. R. Gao, X. D. Zhang, *Russ. J. Coord. Chem.* **2008**, (34), 350-359; F. Zhang, W. Wu, X. Bian, W. Zeng, *Hydrometallurgy* **2014**, (149), 238-243.
- [216] R. M. Izatt, S. R. Izatt, R. L. Bruening, N. E. Izatt, B. A. Moyer, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, (43), 2451-2475.
- [217] Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, *J. Chem. Eng. Jpn.* **2011**, (44), 679-685.
- [218] M. Kaindl, S. Luidold, A. Poscher, *BHM* **2012**, (157), 20-26.
- [219] K. Binnemanns, P. Jones, B. Blanpain, T. van Gerven, X. Yang, A. Walton, M. Buchert, *J. Clean. Produc.* **2013**, (51), 1-22.
- [220] D. D. Armarego, D. Perrin, *Purification Of Laboratory Chemicals (Butterworth-Heinemann)* 4. ed., **1996**.